Über
Asymmetrische o,o'–substituierte Benzophenone und deren Oxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu

Tübingen

Vorgelegt

von

ALFRED WÄCHTEROWITZ

aus Conzendorf bei Düren (Rheinland).

Tübingen 1927

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

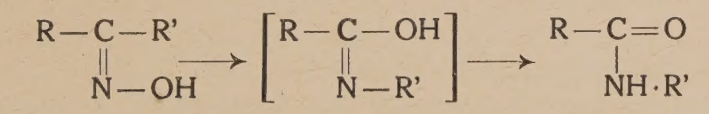
Meiner lieben Schwester Frida
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer und unter dessen Leitung im Chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

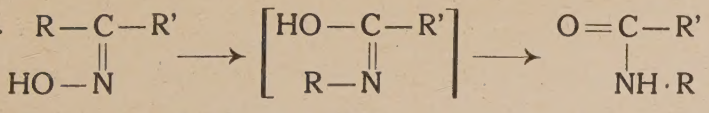
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seine stets bereite, liebenswürdige Unterstützung mit Rat und Tat meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Die klassische Methode zur Bestimmung der Konfiguration von stereoisomeren Oximen asymmetrischer Ketone ist die Beckmannsche Umlagerung. Zwei stereoisomere Ketoxime liefern hierbei bekanntlich zwei verschiedene strukturisomere substituierte Säureamide. Wenn über die Art und Weise des Reaktionsverlaufes der Beckmannschen Umlagerung auch noch nichts Sicheres bekannt ist, so läßt sich doch auf jeden Fall die Reaktion dem Resultat nach darstellen als ein Austausch des Oximidohydroxyls gegen eins der an das Carbonylkohlenstoffatom gebundenen Radikale.

Nach einem von J. Wislicenus in die Wissenschaft eingeführten Grundprinzip, daß intramolekulare Reaktionen um so leichter erfolgen, je näher sich die an der Reaktion beteiligten Gruppen räumlich stehen, machte man nun die Voraussetzung, daß der Platzwechsel des Oximidohydroxyls mit dem Ketonradikal stattfindet, mit dem es sich in Synstellung befindet. (I) Diese Annahme war die Stütze für die Konfigurationsbestim-

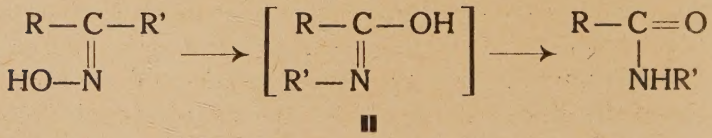


bezw.



mung. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß ein Beweis für diese Annahme durchaus nicht vorlag. Es gab vielmehr manche Andeutungen dafür, daß die Annahme nicht richtig sei. Z. B. konnte man den Benzildioximen auf Grund ihrer größeren oder geringeren Neigung zur Bildung von Diphenylfurazan bestimmte

Konfigurationen zuerteilen[1]). Die so ermittelten Raumformeln stimmten aber nicht mit denen überein, die man nach den Ergebnissen der Beckmannschen Umlagerung den einzelnen Benzildioximen zuschreiben mußte[2]), falls man den Verlauf der Umlagerung im üblichen Sinne annahm. Auf Grund dieser und noch anderer Tatsachen schrieb Werner[3]): „Es erscheint nicht unmöglich, daß die Beckmannsche Umlagerung auch zwischen den in Antistellung stehenden Gruppen erfolgen könnte." Ein Beweis dafür, daß diese von Werner ausgesprochene Vermutung wirklich vorliegt, wurde lange Zeit nicht erbracht. Aber vor einigen Jahren wies J. Meisenheimer[4]) durch oxydative Aufspaltung des Triphenylisoxazols zum Benzoyl-β-benziloxim einwandfrei nach, daß die den Benziloximen auf Grund der Beckmannschen Umlagerung zugeschriebenen Raumformeln falsch sind. Als Folge mußte man annehmen, daß die Beckmannsche Umlagerung wirklich — gerade entgegengesetzt der bisherigen Annahme — im Sinne der obigen Wernerschen Vermutung vor sich ging, also zwischen den in Antistellung stehenden Gruppen (II).



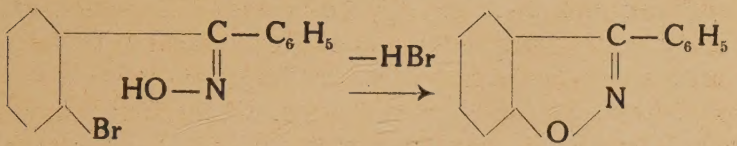
II

Das oben erwähnte Prinzip, daß intramolekulare Reaktionen am leichtesten zwischen räumlich benachbarten Gruppen eintreten, hat also bei der Beckmannschen Umlagerung — wie auch bei manchen anderen Reaktionen[5]) — keine Gültigkeit, wahrscheinlich deshalb, weil solche Umsetzungen nie in einem direkten Austausch, in einer einfachen Abspaltung usw. bestehen. Von ganz anderer Art sind diejenigen Reaktionen, die zu einem intramolekularen Ring-

[1]) B. **22**, 715 (1889).
[2]) Beckmann und Köster, A. **224**, 15 (1893).
[3]) A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie (1904) S. 277.
[4]) B. **54**, 3195 (1921).
[5]) Siehe A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie (1904), S. 277.

schluß führen; in diesem Falle ist räumliche Nachbarschaft die selbstverständliche Vorbedingung für den Reaktionseintritt, und daher kann man solche intramolekularen Ringschlüsse zur Konfigurationsbestimmung benutzen, z. B. auch von gewissen Ketoximen. Es sind dies die o-substituierten Benzophenonoxime.

W. R. Cathcart und V. Meyer[6]) fanden, daß o-halogenierte Benzophenonoxime (III) durch Alkalien in γ-Phenylindoxazen (IV)



III IV

übergehen. J. Meisenheimer und H. Meis[7]) haben neuerdings verschiedenen o-substituierten Benzophenonoximen auf Grund ihrer Neigung zu Ringschlüssen eine bestimmte Konfiguration zugeschrieben und dann die Oxime der Beckmann schen Umlagerung unterworfen. Aus den Umlagerungsprodukten konnten sie den Verlauf der Beckmann schen Umlagerung in dem neuen von Meisenheimer angegebenen Sinne bestätigen. Einen Mangel hatte die Beweisführung: die untersuchten Oxime lagen nur in einer Form vor, die andere Form hätte keinen Ringschluß geben dürfen; so aber war die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß das den Ringschluß herbeiführende Agens zunächst eine Umlagerung des vielleicht in der Antiform vorliegenden Oxims in die zum Ringschluß fähige Form verursachte. Dieser Einwand ist aber widerlegt durch die Untersuchungen von J. Meisenheimer und P. Zimmermann[8]), welche ebenfalls o-substituierte Benzophenonoxime nach der von Meis befolgten Methode untersuchten. Bei den von ihnen untersuchten Oximen trat der Ringschluß — die Indoxazenbildung — unter ganz milden Reak-

[6]) B. **25**, 1499 (1892).
[7]) B. **57**, 289 (1924).
[8]) A. **446**, 205 (1926).

tionsbedingungen mit einer derartigen Leichtigkeit ein, daß von einer vorherigen Umlagerung eines etwa vorliegenden Isomeren nicht gut die Rede sein kann. Im übrigen fand auch Zimmermann bei der Umlagerung nach Beckmann die neue Auffassung über deren Verlauf bestätigt.

Das gleiche fanden vor kurzem K. v. Auwers und O. Jordan[9]) an dem o-Aminobenzophenonoxim. Dieses Oxim ist bis jetzt das einzige o-substituierte Benzophenonoxim, das in zwei stereoisomeren Formen vorliegt. Die Konfiguration der beiden Formen war dadurch bewiesen, daß das eine Oxim durch Diazotieren in γ-Phenylindoxazen übergeht, das andere nicht[10]).

Zweck der vorliegenden Arbeit war, den vorstehend genannten Beweisen für die Richtigkeit der neuen Auffassung über den Verlauf der Beckmann schen Umlagerung durch Untersuchung geeigneter Benzophenonoxime noch weiteres Beweismaterial hinzuzufügen.

[9]) B. **57**, 801 (1924).
[10]) F. v. Meyenburg, B. **26**, 1657 (1893).

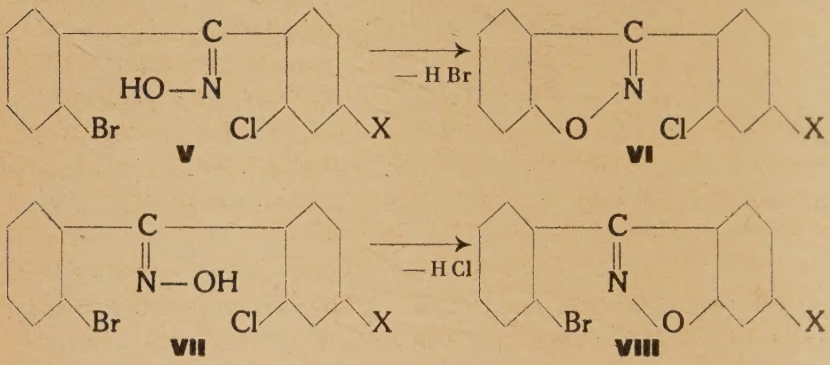
Theoretischer Teil.

Alle bisherigen Versuche, die Konfiguration von Benzophenonoximen durch ihre Fähigkeit zur Bildung von Indoxazenringen zu ermitteln, sind an Oximen ausgeführt worden, bei denen nur in einem[11]) Benzolkern die o-Stellung durch einen Substituenten besetzt war. Es lag nahe, auch solche Oxime auf ihre Neigung zum Ringschluß zu untersuchen, die in beiden Benzolkernen o-Substituenten besaßen.

Maßgebend hierfür war folgende Überlegung. Die einfach o-substituierten Benzophenonoxime existieren mit der einzigen Ausnahme des o-Aminobenzophenonoxims nur in einer Form. Ein o-Substituent scheint also in Benzophenonoximen die stereochemischen Gleichgewichtsverhältnisse derart zu beeinflussen, daß nur eine Form des Oxims beständig ist; — in welcher Weise der o-Substituent auf das Oximidohydroxyl einwirkt, ob abstoßend oder anziehend, bleibe hier vorläufig dahingestellt. — Kam die orientierende Wirkung des o-Substituenten nur durch seine Stellung, nicht auch durch seine chemische Beschaffenheit zustande, so mußte durch Einführung irgend eines Substituenten in die andere o-Stellung für das Oximidohydroxyl wieder Gleichgewicht hergestellt sein. War das Oxim nun überdies asymmetrisch gebaut, so war es vielleicht möglich, wieder zwei stereoisomere Formen desselben zu erhalten. Diese zwei Isomeren mußten sich beim Ringschluß verschieden verhalten; bei dem einen mußte der Substituent in o-Stellung, bei dem anderen der Substituent in o'-Stellung sich an der Ringschließung beteiligen. Konnte man feststellen, welcher Substituent mit dem Oximhydroxyl in Reaktion trat, so konnte eindeutig auf die Konfiguration des betref-

[11]) Über eine Ausnahme siehe Seite 11, Anm. 23.

fenden Oxims geschlossen werden. Als Beispiel möge folgender angenommene Fall dienen:



Ein 2-Brom-2'-chlor-4'-X-benzophenonoxim möge in zwei Formen vorliegen; gibt die eine Form mit Alkalien ein b r o m freies Indoxazen (VI), so wird man ihr die Raumformel V zuschreiben müssen; gibt dann die andere Form ein Indoxazen, das kein C h l o r enthält (VIII), so ist für diese die Raumformel VII sichergestellt. Unterwirft man nun solche Oxime, deren Konfiguration auf diese Weise ermittelt ist, der B e c k m a n n schen Umlagerung, so läßt sich aus den Umlagerungsprodukten leicht feststellen, welches Ketonradikal mit dem Oximidohydroxyl seinen Platz getauscht hat. Aus diesen Gesichtspunkten heraus sollten in vorliegender Arbeit Oxime asymmetrischer Benzophenone mit o- und o'-Substituenten in oben angegebener Weise geprüft werden.

Bei der Suche nach o,o'-substituierten Benzophenonen ergab sich zunächst, daß eine ganze Reihe solcher Ketone bekannt ist, aber fast alle sind symmetrisch gebaut.

A s y m m e t r i s c h e o,o'-substituierte Benzophenone gibt es nur verhältnismäßig wenige; sie seien im folgenden kurz zusammengestellt:

1) 2,6,2'-Trioxybenzophenon [12])

[12]) M i c h a e l, Am. 5, 89.

2) 2,3,4,2'-Tetraoxybenzophenon [13])
3) 2,4,2',6'-Tetraoxybenzophenon [14])
4) 2,5,2',6'-Tetraoxybenzophenon [15])
5) 2,3,4,2',4'-Pentaoxybenzophenon [16])
6) 5,5'-Dibrom-2-oxy-2'-methoxy-benzophenon [17])
7) 5,5'-Dibrom-2-oxy-2'-aethoxy-benzophenon [17])
8) 5,5'-Dibrom-2-acetoxy-2'-aethoxy-benzophenon [17])
9) 2-Oxy-2'-methoxy-benzophenon [18])
10) 2,2'-Dibrom-4'-methoxy-benzophenon [19])
11) 2,4,2'-Trimethyl-benzophenon [20])
12) 2,4-Dimethyl-benzophenon-2'-carbonsäure [21]).

Aber alle diese Ketone sind sehr schwer zugänglich bis auf die beiden zuletzt genannten; von diesen läßt sich das Trimethylbenzophenon nicht oximieren [22]) und die 2,4-Dimethylbenzophenon-2'-carbonsäure ist bereits von J. Meisenheimer und H. Meis[23]) in der von uns beabsichtigten Weise untersucht worden, allerdings nicht mit dem erhofften Erfolg. Über das Verhalten dieses Ketons bei der Oximierung wird später noch die Rede sein (Seite 24).

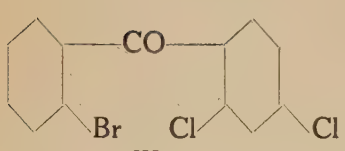
Ein für uns geeignetes, leicht darstellbares Benzophenon war also nicht bekannt; dieses sollte asymmetrisch sein und zudem womöglich zwei verschiedene, der Ringschließung leicht zugängliche o-Substituenten besitzen. Derartige Benzophenone mußten also erst neu dargestellt werden. Im Laufe der Untersuchung haben wir folgende Ketone neu hergestellt:

1) 2-Brom-2',4'-dichlor-benzophenon (IX)
2) 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (X)

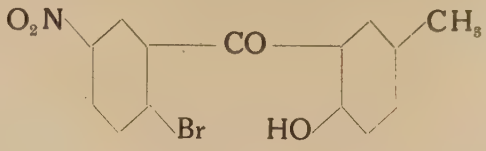
---

[13]) C. Graebe u. Eichengrün, A. **269,** 307 (1892).
[14]) C. Graebe, A. **254,** 302 (1889).
[15]) A. Baeyer, A. **155,** 259 (1870) u. C. Graebe, A. **254,** 300 (1889).
[16]) Frdl. **2,** 482.
[17]) Diels u. Rosenmund, B. **39,** 2363 (1906).
[18]) Richter, J. pr. **28,** 287 (1883).
[19]) Diels u. Bunzl, B. **38,** 1496 (1905).
[20]) Smith, B. **24,** 4050 (1891).
[21]) F. Meyer, B. **15,** 637 (1892).
[22]) Smith, B. **24,** 4050 (1891).
[23]) B. **57,** 292 (1924).

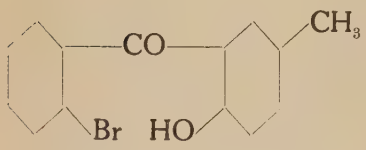
3) 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (XI)
4) 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon (XII).



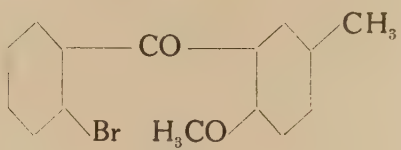
IX



X



XI

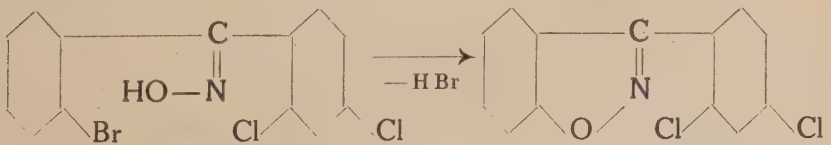


XII

Das erstgenannte Keton, 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon schien für unsere Zwecke von vornherein am günstigsten zu sein; denn Halogene in o-Stellung von Benzophenonoximen liefern am leichtesten einen Indoxazenringschluß, und ferner kann man bei Halogenen am leichtesten feststellen, welcher Substituent abgespalten worden ist (vgl. hierzu die Formeln V—VIII). Leider bekamen wir bei diesem Keton das Derivat, an dem die Untersuchungen gemacht werden sollten, nämlich das Oxim, gar nicht in die Hände. Vielleicht ist die schwere Oximierbarkeit des 2-Brom-2',4'-dichlor-benzophenons auf eine Art sterischer Hinderung zurückzuführen. Von o-ständigen Methylgruppen ist diese Hinderung bei der Oximierung bekannt. Phenylmesitylketon gibt z. B. nach Hantzsch[24]) selbst bei hoher Temperatur kein Oxim. Allerdings sitzen bei diesem Keton die beiden orthoständigen Methylgruppen an demselben Kern; Beobachtungen dieser Art sind noch mehrfach gemacht worden. Aber auch wenn die beiden Ortho-Methylgruppen sich auf verschiedene Benzolringe verteilen, wird die Oximbildung verhindert. A. W. Smith[25]) hat dies z. B. beobachtet beim 2,2',4'-Trimethylbenzophenon. Ferner gibt Boese-

[24]) B. **23**, 2772 (1890).
[25]) B. **24**, 4050 (1891).

k e n [26]) für das 2,4,2',4'-Tetramethylbenzophenon ausdrücklich an, daß es von Hydroxylamin nicht angegriffen wird. Wo sonst noch in der Literatur ein Benzophenon angegeben ist mit Methyl in o- und o'-Stellung, findet sich keine Angabe über die Existenz eines Oxims. Es ist also kein Zweifel, daß o,o'-ständige M e t h y l gruppen die Oximierung verhindern können. — — Wie ist es nun mit H a l o g e n e n? Tatsache ist, daß bei keinem der in der Literatur bekannten Benzophenone mit orthoständigen Halogenen ein Oxim angegeben wird. Es wird zwar nicht ausdrücklich betont, daß das Keton kein Oxim bildet, aber es findet sich auch keine Andeutung für die Existenz eines solchen. Dies gilt z. B. für 2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenon[27]), 2,4,2',4'-Tetrachlorbenzophenon[28]), 2,2'-Dijodbenzophenon[29]) und 2,2'-Dibrom-4'-methoxy-benzophenon[30]). Vielleicht sind Oximierungsversuche bei diesen Ketonen gar nicht gemacht worden, da das Interesse der Forscher, die sie in Händen hatten, nach anderen Richtungen ging. B e i u n s e r e m K e t o n sind jedenfalls viele V e r s u c h e z u r O x i m i e r u n g a n g e s t e l l t worden, und diese Versuche sind n e g a t i v ausgefallen. Es wurde nach den verschiedensten Methoden gearbeitet, bei keiner fand sich eine Spur von einem Oxim. Auch eine von Herrn E. M a h l e r im hiesigen Institut ausgearbeitete Methode, Oximierung in Pyridinlösung, wonach sich sogar das sonst äußerst schwer oximierbare Antrachinon leicht oximieren läßt, war erfolglos. Versuchte man durch sehr langes Kochen in alkalischer Lösung die Oximierung zu erzwingen, so erhielt man einen Körper, der durch die Analyse als 2-[2,4-Dichlorphenyl]-indoxazen (XIV) erkannt wurde.

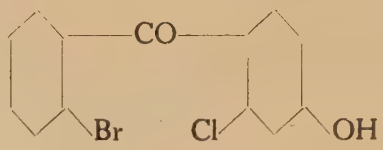


XIII **XIV**

[26]) R. **26**, 286 (1907).
[27]) N o r r i s u. G r e e n, Am. Chem. J. **26**, 498.
[28]) B o e s e k e n, R. **27**, 9 (1908).
[29]) H e y l, J. pr. **59**, 447.
[30]) D i e l s u. B u n z l, B. **38**, 1496 (1905).

Die Bildung dieses Indoxazens läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß sich zunächst das Oxim von der Formel XIII gebildet hat; dieses Oxim hat sich dann unter den herrschenden Reaktionsbedingungen sofort in das Indoxazen umgewandelt. Ob sich auch das isomere Oxim gebildet hatte, läßt sich nicht mit Bestimmtheit behaupten; die Mutterlauge des Dichlorphenylindoxazens enthielt noch ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Analyse dieses Öles ergab, daß es wahrscheinlich zum größten Teil auch aus Dichlorphenylindoxazen bestand, dem aber etwas 2-[2-Bromphenyl-]5-chlorindoxazen beigemengt sein konnte. Hiernach läßt sich also vermuten, daß das Oxim wirklich in zwei Formen vorlag.

Bei dem Oximierungsversuch in alkalischer Lösung wurde außer dem Indoxazen noch in geringer Menge ein anderer Körper gefunden, der alkalilöslich war, aber keinen Stickstoff enthielt. Durch Umkristallisieren war kein ganz scharfer Schmelzpunkt zu erreichen. Die Analyse des innerhalb einiger Grade schmelzenden Körpers ergab, daß er ein Chloratom weniger hatte als das Keton. Es wäre folgende Konstitution für ihn denkbar:



Hiernach würde also durch lang andauerndes Kochen mit Alkalien in dem Keton ein Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Der Ersatz von Halogenen im Benzolkern durch Hydroxyl ist schon mehrfach beobachtet worden, erst in jüngster Zeit noch von Rob. H. Clark und Rob. N. Crozier[31]).

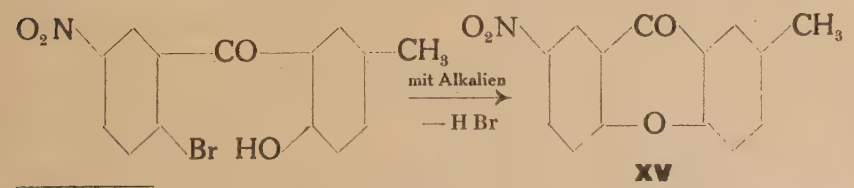
Unsere Versuche haben erwiesen, daß sich ein Oxim des 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenons, wenn überhaupt, nur sehr schwierig darstellen läßt. Da auch schon mit der Darstellung des Ketons selbst, wie später gezeigt werden wird, einige Schwierigkeiten verbunden waren, wurden die Versuche mit diesem Keton aufgegeben.

[31]) C. 1926, II, 20.

Oben wurde die schwierige Oximierbarkeit auf eine hindernde Wirkung der beiden orthoständigen Halogene zurückgeführt. Im Gegensatz zu Methylgruppen und Halogenen scheint eine derartige Hinderung von orthoständigen Hydroxylen nicht auszugehen; denn o,o'-Dioxybenzophenon [32]) läßt sich ohne Schwierigkeiten oximieren. Ebensowenig stehen orthoständige Methoxylgruppen der Oximbildung hindernd im Wege: 2,2'-Methoxybenzophenon [33]) wird schon durch einfaches Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin glatt oximiert.

Wenn nun Halogen in einer o-Stellung die Oximierung nicht erschwert — o-Brom- und o-Chlorbenzophenon sind leicht zu oximieren — und die Hydroxyl- und Methoxylgruppe überhaupt keine Hinderung für die Oximbildung bedeutet, so war anzunehmen, daß man wieder zu einem leichter oximierbaren Keton gelangen würde, wenn man nur eine o-Stellung durch Halogen substituierte, die andere dagegen durch Hydroxyl oder Methoxyl. In dieser Absicht wurde, als am leichtesten zugänglich, das 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon(X)dargestellt; die zum Brom paraständige Nitrogruppe wurde eingeführt, um das Brom leichter beweglich zu machen.

Bei diesem Keton traten aber Schwierigkeiten in anderer Richtung auf. Es ließ sich zwar in saurer Lösung oximieren. Aber unser Bestreben war darauf gerichtet, möglichst zwei Formen des Oxims zu erhalten; da die andere Form vielleicht nur in alkalischem Medium beständig war, mußten die Oximierungsversuche auch in alkalischer Lösung vorgenommen werden. Unser Keton war aber gegen Alkalien äußerst empfindlich, schon in der Kälte spaltete es augenblicklich Bromwasserstoff ab und ging in ein Xanthon (XV) über. Auf eine Oximierung in

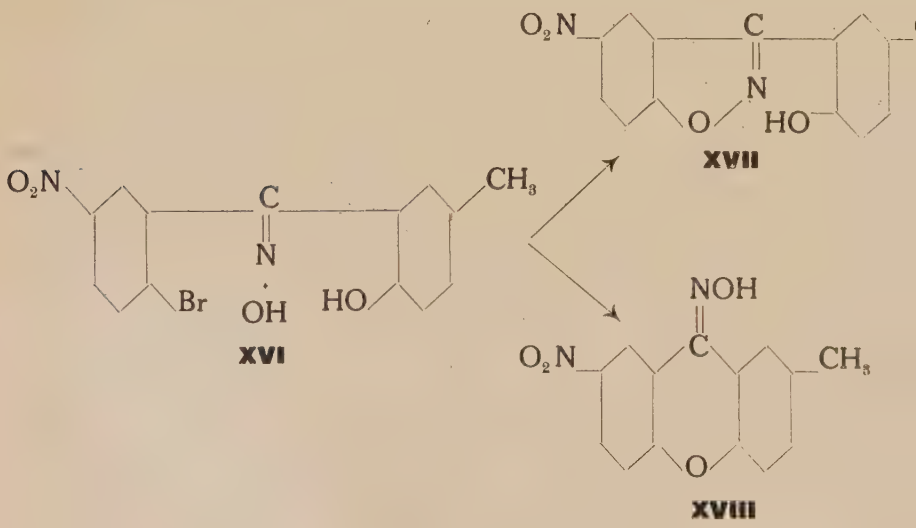


XV

[32]) C. Graebe u. A. Feer, B. **19**, 2609 (1886).
[33]) C. Graebe u. A. Feer, B. **19**, 2610 (1886).

alkalischer Lösung mußte daher verzichtet werden, und damit auch auf die Möglichkeit, auf diese Weise zwei isomere Oxime zu erhalten. Hinzu kam noch, daß das in saurer Lösung erhaltene Oxim (XVI) sich mit Phosphorpentachlorid nicht umlagern ließ; bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei niedriger Temperatur blieb es zum größten Teil unverändert, der Rest ging in ein halbfestes phosphorhaltiges Produkt über. Aber nur der Umlagerung mit Phosphorpentachlorid kommt für unsere Zwecke praktische Bedeutung zu; bewerkstelligt man die Umlagerung mit konz. Schwefelsäure oder mit Beckmannschem Gemisch, so muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß unter diesen energischen Bedingungen das Oxim zunächst in sein Isomeres umgewandelt wird, und dann kann man natürlich auch nicht mehr einwandfrei auf den Platzwechsel der Radikale schließen.

Das Oxim spaltet unter der Einwirkung von Alkalien schon bei Zimmertemperatur sehr leicht Bromwasserstoff ab. Der dabei erhaltene Körper könnte nach den Ergebnissen der Analyse ein Indoxazenderivat (XVII) sein.

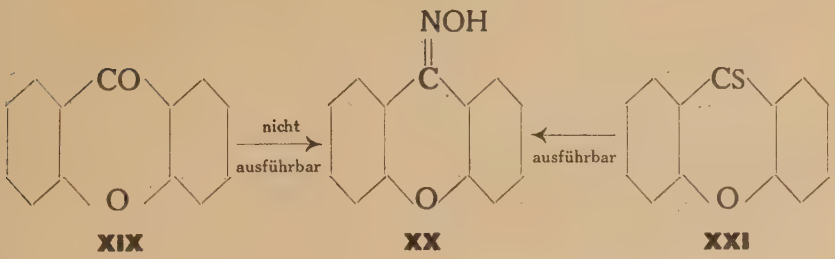


XVII

XVI

XVIII

Allein, berücksichtigt man die Tatsache, daß das Keton schon überraschend leicht unter Xanthonbildung Brom abspaltet, so wird man auch mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß das Oxim ein Xanthonderivat (XVIII) bildet. Welcher Ringschluß eintritt, wird davon abhängen, ob sich der Fünfring oder der Sechsring leichter bildet. Von uns ist die Frage, welches Ringsystem sich gebildet hat, nicht entschieden worden. Für den Fall, daß sich der Sechsring gebildet hätte, wäre der gebildete Körper ein Xanthon oxim (XVIII). Durch Oximierung des aus dem Keton erhaltenen 2-Methyl-7-nitro-xanthons (XV) hätte man denselben Körper bekommen müssen. Dies ist aber nicht gelungen; 2-Methyl-7-nitro-xanthon wird von Hydroxylamin unter keinen Umständen angegriffen. Allerdings ist dies noch kein einwandfreier Beweis dafür, daß unser aus dem Oxim erhaltener Körper kein Xanthonoxim sein kann; denn auch aus dem einfachen Xanthon (XIX) läßt sich durch Hydroxylamin kein Xanthonoxim (XX) erhalten[34]), und doch kann man dieses Oxim durch Oximieren von Xanthion[35]) (XXI) darstellen. Die Oximidogruppe ist also immerhin in der Atomgruppierung des Xanthons beständig,



XIX XX XXI

wenn sie sich auch nicht direkt in die Carbonylgruppe einführen läßt. So wäre es auch in unserem Falle denkbar, daß man, da die Oximidogruppe schon am Kohlenstoff sitzt, auf diese Weise ein Xanthonoxim bekommen hätte.

---

[34]) E. Spiegler, B. **17**, 808 (1884).
[35]) C. Graebe u. P. Roeder, B. **32**, 1690 (1899).

Anderseits spricht aber auch fast nichts gegen die Annahme, daß der aus unserem Oxim durch Alkalien in der Kälte erhaltene Körper ein Indoxazen (XVII) ist. Denn nach den Untersuchungen von P. Zimmermann[36]) wird o-ständiges Brom, das durch eine paraständige Nitrogruppe leicht beweglich gemacht ist, auch bei der Indoxazenbildung äußerst leicht abgespalten. Das Indoxazen, das in unserem Falle entstehen müßte, besäße in o-Stellung zum Carbonylkohlenstoff eine phenolische Hydroxylgruppe (XVII), und es müßte demnach ein gefärbtes Alkalisalz bilden. Das ist in der Tat der Fall; unser Körper löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Salzbildung, die durch ein Oximidohydroxyl vermittelt wird, bewirkt gewöhnlich keine solche Farbvertiefung. Hieraus könnte man also auf das Vorhandensein einer phenolischen Hydroxylgruppe in unserer Substanz schließen, und dies ist nur möglich, wenn sich nicht der Xanthon-, sondern der Indoxazenring gebildet hat.

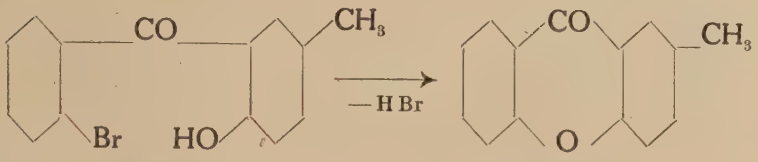
Man hätte schließlich die Frage, ob Xanthon oder Indoxazen, durch Reduktion des erhaltenen Körpers direkt entscheiden können. Ein Xanthonoxim hätte sich reduzieren lassen müssen, das Indoxazenderivat dagegen nicht. Dieser Weg war für uns aber deshalb nicht sehr einfach, da sich durch die in beiden Fällen vorhandene Nitrogruppe der Körper in jedem Falle hätte reduzieren lassen. Die Aufklärung der dann entstandenen Reduktionsprodukte hätte wieder umfangreichere Versuche erforderlich gemacht; da, wie bereits erwähnt, das Oxim nicht glatt nach Beckmann umgelagert wurde, wurde für eine weitere Aufklärung keine Zeit mehr aufgewandt und die Versuche mit diesem Keton abgebrochen.

Zur Einschränkung der allzu leichten Beweglichkeit des Broms wurde nun die p-ständige Nitrogruppe weggelassen; es wurde also das 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (XI) dargestellt. Der beabsichtigte Zweck wurde damit auch erreicht — zum Teil wenigstens. Im Gegensatz zu dem nitrierten Keton wird 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon von alkalischen Lösungen in

---

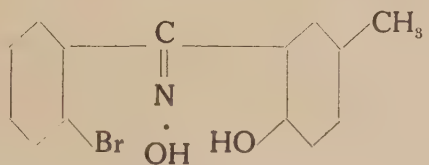
[36]) A. **446**, 205 (1926).

der Kälte nicht verändert; es löst sich in Alkalien unter Bildung der Alkalisalze, und aus diesen Lösungen wird durch Ansäuern das unveränderte Keton zurückgewonnen. Anders ist es in der Wärme; erhitzt man eine alkalische Lösung des Ketons, so wird auch hier allmählich Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung von 2-Methylxanthon (XXII).



(XI) XXII

Da man durch Oximieren des Ketons in saurer Lösung nur ein Oxim erhält, mußte hier ebenfalls die Oximierung in alkalischer Lösung versucht werden. In der Kälte wird hierbei aber, selbst bei wochenlangem Stehen, kein Oxim gebildet, und erhitzt man das Keton mit der alkalischen Hydroxlaminlösung, so erhält man kein Oxim, sondern 2-Methylxanthon. Außerdem bereitete das eine Oxim (XXIII), das man in saurer Lö-



XXIII

sung erhielt, bei der Beckmannschen Umlagerung dieselben Schwierigkeiten wie 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim: mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung behandelt, blieb es zum größten Teil unverändert. Deshalb wurden auch die Versuche mit diesem Oxim aufgegeben.

Die Störungen, die bei den beiden zuletzt untersuchten Ketonen dadurch aufgetreten waren, daß das o-ständige Brom mit dem o'-

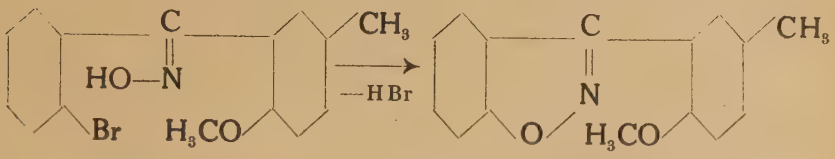
ständigen Hydroxyl in Reaktion trat, mußten sich vermeiden lassen, wenn man statt der Hydroxylgruppe die weniger reaktionsfähige Methoxylgruppe einführte. Dies war beim 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon jedoch nicht möglich; hier konnte die Methylierung mittels Dimethylsulfat und Alkali erst gar nicht versucht werden, da ja das Keton mit Alkalien schon in der Kälte augenblicklich ein Xanthon bildet. Ein Methylierungsversuch mit Diazomethan verlief ergebnislos, wohl wegen sterischer Hinderung; denn es ist bekannt, daß sich phenolische Hydroxylgruppen in o-Stellung zu einer Carbonylgruppe oft nur schwer oder gar nicht methylieren lassen [37]). Bei dem nicht nitrierten Keton, beim 2-Brom-2'-oxy-5'-methylbenzophenon, ließ sich dagegen die Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali durchführen; dieses Keton wird von Alkalien erst in der Wärme verändert, und die Methylierung wird in der Kälte ausgeführt. Hinderungen sterischer Art traten nicht auf, trotzdem auch hier das Hydroxyl in o-Stellung zu einer Carbonylgruppe steht. Allerdings wurden bei der Methylierung bei Zimmertemperatur nur ungefähr 50 % an reinem methylierten Produkt gewonnen, diese 50 % aber ohne besondere Kunstgriffe, durch einfaches Hinzufügen von Dimethylsulfat zu dem Natriumsalz des Ketons. Die andere Hälfte des Ketons wurde unter diesen Bedingungen zum größten Teil unverändert zurückerhalten.

Das so erhaltene 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon (XII) entsprach endlich, wenigstens teilweise, unseren Bedürfnissen. Es ließ sich sowohl in saurer als auch in alkalischer, sowie in neutraler Lösung oximieren. Bei allen verschiedenen Methoden wurde indessen immer nur dasselbe Oxim vom Schmelzpunkt 193° (XXIV) gefunden. Hieraus wird man den Schluß ziehen dürfen, daß bei unserem Oxim die stereochemischen Gleichgewichtsverhältnisse derart sind, daß eine Form des Oxims sehr stark begünstigt ist.

Beim Kochen des Oxims mit methylalkoholischem Kali bildet sich 2-[2-Methoxy-5-methyl-phenyl]-indoxazen

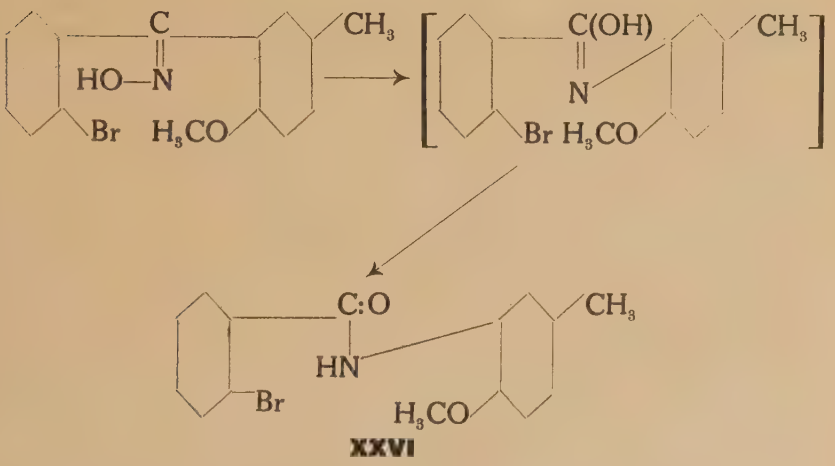
[37]) E. Fischer u. K. Hoesch, A. **391**, 351 (1912).

(XXV). Man sieht sich dadurch veranlaßt, dem Oxim die Raumformel XXIV zuzuschreiben, in der das Oximidohydroxyl mit dem



XXIV XXV

o-brom substituierten Phenyl in syn-Stellung steht. Durch die Beckmannsche Umlagerung mit Phosphorpentachlorid wird das Oxim im Sinne Meisenheimers in ein substituiertes Anilid der o-Brom-benzoesäure übergeführt (XXVI).



XXVI

Es muß hier noch eingegangen werden auf die Leichtigkeit, mit der sich die Indoxazenbildung vollzieht. Zur quantitativen Überführung des Oxims in Indoxazen wurde das Oxim sechs Stunden mit 25-prozentigem methylalkoholischem Kali gekocht. Man könnte den Einwand machen, daß sich bei dieser immerhin energischen Behandlung zunächst eine Umwandlung im räumlichen Bau des Oxims vollzöge. Nun ist nach den Untersuchungen

von P. J. Montagne und S. A. Koopal[38]) und J. Meisenheimer und H. Meis[39]) bekannt, daß die Halogenwasserstoffabspaltung aus o-halogenierten Benzophenonoximen immer relativ schwer vor sich geht, wenn nicht, wie P. Zimmermann[40]) gezeigt hat, das Halogen durch eine p-ständige Nitrogruppe leichter beweglich gemacht ist. Man wird also auch in unserem Falle die verhältnismäßig schwer erfolgende Indoxazenbildung nicht darauf zurückführen dürfen, daß zunächst eine Umwandlung im räumlichen Aufbau des Oxims eintreten müßte, sondern lediglich darauf, daß die Halogenabspaltung immer schwerer erfolgt, falls das Halogen nicht durch Nitrogruppen besonders beweglich gemacht ist. Ein vollkommenes Analogon dazu haben wir ja bei der von uns beobachteten Xanthonbildung aus 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon u. 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon. — Zudem tritt der Indoxazenringschluß bei unserem Oxim gar nicht so sehr sehwer ein; um ihn einzuleiten, genügt schon kürzeres Erwärmen, auch mit verdünnter Lauge. Will man die Reaktion allerdings quantitativ zu Ende führen, so muß man, wie oben angetführt, mehrere Stunden mit konz. alkoholischem Kali kochen.

An der Konfiguration unseres Oxims besteht also kein Zweifel. Sie steht vollkommen damit in Übereinstimmung, daß alle o-Halogenbenzophenonoxime in der syn-o-Halogenphenylform vorliegen[41]), und zwar nur in dieser Form. Eine in o-Stellung halogenierte Phenylgruppe wirkt also stark anziehend auf das Oximidohydroxyl, so stark, daß die anti-Form gar nicht entstehen kann. Nun hat A. Hantzsch[42]) vor langen Jahren in einer Abhandlung über die Abhängigkeit der Konfiguration der Oxime von ihrer chemischen Zusammensetzung

---

[38]) Rec. **29**, 136—149 (1910).

[39]) B. **57**, 295 (1924).

[40]) A. **446**, 205 (1926).

[41]) J. Meisenheimer u. H. Meis, B. **57**, 289 (1924); J. Meisenheimer u. P. Zimmermann A. **446**, 205 (1926).

[42]) B. **25**, 2164 (1892).

eine Skala verschiedener Radikale in der Reihenfolge ihrer mehr oder weniger stark orientierenden Wirkung auf das Oximidohydroxyl aufgestellt. Das erste Glied dieser Reihe, wenn man mit dem am stärksten abstoßenden Radikal beginnt, ist die Methylgruppe, dann folgt bald, ebenfalls mit stark abstoßender Wirkung, die o-substituierte Phenylgruppe. P. Zimmermann[43]) hat bereits nachgewiesen, „daß die Hantzsche Skala im umgekehrten Sinne zu lesen ist". Die Methylgruppe übt nach Zimmermann die stärkste anziehende Wirkung aus; und nach J. Meisenheimer und H. Meis[44]) und J. Meisenheimer und P. Zimmermann[45]) muß man im Gegensatz zu Hantzsch auch für die o-substituierte Phenylgruppe nunmehr eine stark anziehende Wirkung annehmen. Es ist aber zweifellos nicht gleichgültig, welche chemische Natur der o-Substituent besitzt. Hantzsch spricht von o-Substituenten schlechthin und setzt diese in ihrer Wirkung gleich. Für Halogene in o-Stellung ist jetzt einwandfrei bewiesen, daß durch sie eine so stark anziehende Wirkung hervorgerufen wird, daß nur eine Oximform beständig ist. Bei der Aminogruppe als o-Substituenten ist aber die Anziehung schon nicht mehr so stark, daß neben der syn-o-Amino-phenyl-Form nicht auch in geringer Menge die anti-Form bestehen könnte[46]).

Bei unserem Oxim war zu beiden Seiten des Oximidohydroxyls eine o-substituierte Phenylgruppe vorhanden. Würden beide Orthosubstituenten die gleiche orientierende Wirkung hervorrufen, so ist nicht einzusehen, warum nicht zwei isomere Oxime nebeneinander bestehen sollten. Da nun aber offenbar nur die Form existenzfähig ist, in der das Oximidohydroxyl zum o-bromierten Phenyl in Synstellung steht, muß man annehmen, daß die orientierende Kraft des Broms die der Methoxylgruppe so

---

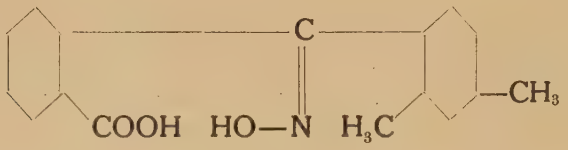
[43]) dessen Diss., Tübingen 1926, Seite 24.

[44]) B. **57**, 289 (1924).

[45]) A. **446**, 205 (1926).

[46]) K. Auwers, B. **24**, 2383 (1891); F. v. Meyenburg B. **26**, 1657 (1893); K. v. Auwers u. O. Jordan, B. **57**, 800 (1924); siehe auch J. Meisenheimer u. H. Meis, B. **57**, 289 (1924).

stark überwiegt, daß die Richtungskraft der Methoxylgruppe gar nicht zur Wirkung kommt. Das gleiche gilt ja auch von dem Verhältnis der Carboxylgruppe zur Methylgruppe. J. Meisenheimer und H. Meis[47]) konnten von der 2,4-Dimethyl-benzophenon-2'-carbonsäure ebenfalls nur ein Oxim erhalten, dasjenige mit der Syn stellung des Oximidohydroxyls zur Carboxylgruppe (XXVII).



XXVII

(Sie erhielten allerdings nicht das Oxim, sondern infolge spontaner Wasserabspaltung das Oximanhydrid.) Hieraus folgt, daß die orientierende Kraft der Carboxylgruppe in o-Stellung stärker ist als die der Methylgruppe in der gleichen Stellung.

Wenn aber die chemische Natur der o-Substituenten für die Konfiguration der Oxime eine Rolle spielt, so müßten von asymmetrischen Benzophenonen mit gleichen o-Substituenten zwei Oxime zu erhalten sein. Dies ist in der Tat der Fall. A. W. Smith[48]) erhielt beim Oximieren von 2,2',4'-Trimethylbenzophenon in der Bombe zwar keine isomeren Oxime, aber an ihrer Statt zwei isomere Säureanilide, die nur aus den intermediär gebildeten zwei stereoisomeren Oximen infolge spontaner Beckmannscher Umlagerung entstanden sein konnten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei asymmetrischen o,o'-substituierten Benzophenonen die Bildung zweier stereoisomerer Oxime von der Natur der o-Substituenten abhängt. Sind diese Substituenten gleich, so sind zwei stereoisomere Oxime denkbar; sind sie dagegen ungleich, so werden zwei Isomere nur dann existieren, wenn die durch die verschiedenen Substituenten hervor-

[47]) B. **57**, 292 (1924).
[48]) B. **24**, 4050 (1891).

gerufene, orientierende Wirkung annähernd gleich ist. Orthoständiges Halogen wirkt bedeutend stärker anziehend als orthoständiges Methoxyl, und o-Carboxyl viel stärker als o-Methyl. In diesen Fällen sind also nur die Oxime beständig, in denen das Oximidohydroxyl zum halogenierten oder carboxylierten Phenyl hinneigt.

Es ist anzunehmen, daß die Wirkung von zwei verschiedenen Halogenen in den beiden Orthostellungen nicht in dem Maße verschieden sein wird, daß nicht zwei isomere Oxime existieren könnten. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß man gerade bei dem von uns zuerst untersuchten Keton, dem 2-Brom-2,'4'-dichlor-benzophenon, zwei Oxime erhalten kann. Wir haben die Versuche mit diesem Keton allerdings eingestellt, ohne dieses Ziel erreicht zu haben. Aber die bei den später untersuchten Ketonen gemachten Erfahrungen lassen uns die Vermutung aussprechen, daß man den Widerstand, den das Keton der Oximierung entgegensetzt, vielleicht doch überwinden kann, wenn man das Keton mit Hydroxylaminchlorhydrat sehr lange im Rohr auf nicht zu hohe Temperatur erhitzt. Würde man auf diese Weise ein Oxim isolieren können, so wäre das 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon für die Untersuchung in der von uns beabsichtigten Weise doch noch am ehesten geeignet; denn nach den oben gemachten Ausführungen wird man gerade bei ihm am meisten darauf rechnen können, das Oxim in zwei Formen zu erhalten.

Die beiden von uns untersuchten Oxy-benzophenone sind, abgesehen von der geringen Wahrscheinlichkeit, zwei Oxime zu gewinnen, auch deshalb sehr ungeeignet, weil offenbar bei Ketonen, die in o-Stellung durch Halogen, in o'-Stellung durch Hydroxyl substituiert sind, die Tendenz zur Xanthonbildung besonders groß ist.

Da die Versuche mit dem 2-Brom-2,'4'-dichlor-benzophenon nicht zuletzt auch aus dem Grunde abgebrochen wurden, weil das Keton nach der Friedel-Craftsschen Synthese schwer zugänglich war, sehen wir uns veranlaßt, noch kurz einige Mittei-

lungen zu machen über Beobachtungen bei der Friedel-Craftsschen Synthese.

Die oft gemachte Beobachtung, daß im Kern halogenierte Kohlenwasserstoffe bei dieser Synthese nur schwer reagieren, können wir bestätigen. Bei der Kondensation des 2-Brom-2,'4'-dichlorbenzophenons aus o-Brombenzoylchlorid und m-Dichlorbenzol mit Aluminiumchlorid wurde selbst nach tagelangem Kochen des Reaktionsgemisches in Schwefelkohlenstofflösung fast die Hälfte des angewandten m-Dichlorbenzols unverändert zurückerhalten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde nicht vorgenommen, da nach Versuchen von Schöpf[49]) hierbei schlechte Ausbeuten zu erwarten waren, hervorgerufen durch tiefgreifende Veränderungen, die das Aluminiumchlorid bei der hohen Temperatur verursacht. Da das m-Dichlorbenzol ziemlich kostspielig ist, haben wir unsere Versuche also nicht nach dieser Richtung modifiziert; bei der von uns befolgten Methode waren zwar die Ausbeuten schlecht, aber wir konnten immerhin das nichtangegriffene m-Dichlorbenzol zurückgewinnen. — Gegen Schluß unserer Untersuchungen fanden wir nun eine anfangs übersehene Angabe in der Literatur, nach der das Bromdichlorbenzophenon vielleicht doch leichter zugänglich ist. Boeseken[50]) hat 2,4-Dichlorbenzophenon dargestellt, indem er Benzoylchlorid, m-Dichlorbenzol und Aluminiumchlorid ohne Zugabe von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel mehrere Stunden auf 110—140° erhitzte. Die hierbei erhaltene Ausbeute ist gut. Vielleicht läßt sich also durch diese Modifikation — im wesentlichen eine starke Erhöhung der Reaktionstemperatur — auch bei unserem Keton die Darstellung leichter gestalten und die Ausbeute verbessern. Zu beachten ist allerdings, daß Boeseken nur mit Benzoylchlorid, Schöpf hingegen, der die schlechten Ausbeuten beobachtete, mit halogenierten Benzoylchloriden arbeitete.

Bei der Synthese der Oxy-benzophenone konnten wir anderseits auch bestätigen, daß Phenoläther bei der Friedel-Craftsschen Synthese außerordentlich leicht reagieren. Ferner

[49]) B. **24**, 3766 (1891).
[50]) Rec. **27**, 15 (1908).

haben L. Gattermann[51]) und K. Auwers[52]) bei der Friedel-Craftsschen Synthese aus Phenoläthern und Säurechloriden prächtige, intensive, meist dunkelrote Färbung der Schwefelkohlenstoffschicht beobachtet. Auch bei uns trat diese intensive Färbung des Schwefelkohlenstoffs auf. Einigermaßen überraschend ist nur die Tatsache, daß die zunächst gebildeten Aluminiumverbindungen nicht in sehr heftiger Reaktion[53]), sondern sehr ruhig, manchmal sogar erst beim Anwärmen, durch Wasser zersetzt wurden. Beachtenswert ist ferner die Tatsache, daß wir bei den Kondensationen mit p-Kresyl-methyläther nicht die Äther der Benzophenone, die sicherlich zuerst entstanden waren, sondern stets sofort die o-Oxybenzophenone erhielten. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung von C. Graebe und J. Goldberg[54]), wonach o-ständige Methoxylgruppen — im Gegensatz zu p- und m-ständigen — bei der Friedel-Craftsschen Synthese verseift werden.

[51]) B. **23**, 1200 (1890).
[52]) B. **36**, 3891 (1903).
[53]) L. Gattermann, B. **23**, 1201 (1890).
[54]) B. **35**, 2811 (1902).

Versuchsteil.

I. 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon (IX).

Das Keton wurde dargestellt nach der Methode von Friedel und Crafts aus o-Brombenzoylchlorid und m-Dichlorbenzol.

Die erforderliche o-Brombenzoesäure wurde nach der von C. Graebe[55]) gegebenen Vorschrift erhalten, jedoch mit folgender Abänderung: Graebe diazotiert die Anthranilsäure bei Gegenwart von Kupferbromürlösung und läßt das Reaktionsgemisch dann längere Zeit in der Kälte stehen; statt dessen wurde hier die Anthranilsäure zunächst diazotiert und dann die Diazoniumsalzlösung zu der heißen Kupferbromürlösung gegeben. Hierbei fiel die o-Brombenzoesäure sofort in nahezu reinem Zustande aus; nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde sie ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Ausbeute 90—92 %. Schmelzpunkt 148°.

Die Überführung der o-Brombenzoesäure in das Chlorid geschah sowohl durch Thionylchlorid als auch durch Phosphorpentachlorid. Die Ausbeuten sind bei beiden Methoden gleich gut, 90—95 %. Nur ist der Reaktionsverlauf mit Thionylchlorid nicht so rasch wie mit Phosphorpentachlorid. Das Rohprodukt wurde nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids bezw. des Phosphoroxychlorids durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Sdpkt.: 19 mm 131 °. (Badtemperatur 170—175 °.)

Darstellung des Ketons.

14 g m-Dichlorbenzol und 21 g o-Brombenzoylchlorid (aequimolekulare Mengen) werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben in 40 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu der

---

[55]) A. **276,** 54 (1893).

Lösung fügt man 21 g (1½ Mol) gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu; hierbei tritt in der Kälte nur eine äußerst schwache Reaktion ein, die überdies sehr bald wieder aufhört. Erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt wieder Chlorwasserstoffentwicklung auf, aber keine stürmische, sondern nur eine eben noch sichtbare. Nach 16stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch noch mit 5 ccm konz. Salzsäure und leitet zur Entfernung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs und des nicht in Reaktion getretenen m-Dichlorbenzols 1 Stunde lang Wasserdampf hindurch. Im Destillationskolben bleibt ein schweres gelbes Öl zurück; man nimmt nach dem Erkalten in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung erst mit Wasser, dann zur Entfernung von o-Brombenzoesäure mehrmals mit Natronlauge. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Die Hauptmenge geht unter einem Druck von 20 mm bei 227—228,5 ° über. Ausbeute an Reinprodukt: 13,5 g = 43 % der Theorie. Das nicht verbrauchte m-Dichlorbenzol und o-Brombenzoylchlorid läßt sich zum größten Teil zurückgewinnen, letzteres natürlich in Form von o-Brombenzoesäure.

Das Keton war zunächst ein ganz schwach gelbgefärbtes Öl von sehr dickflüssiger Beschaffenheit, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach einem Jahre setzte dann von selbst eine langsam verlaufende Kristallisation ein, bis schließlich das Öl vollständig zu einer vollkommen weißen Kristallmasse erstarrt war. Die Kristalle sind in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Eine Umkristallisation zum Zwecke der Bestimmung der Kristallform wurde wegen der zu dieser Zeit noch vorhandenen nur geringen Substanzmenge nicht mehr ausgeführt. Die Kristalle schmelzen bei 33—34 °. Zur Analyse wurde das Öl verwandt.

0,2570 g Subst.: 0,4430 g CO_2, 0,0471 g H_2O. — 0,1835 g Subst.: 0,2630 g AgCl + AgBr; 0,2032 g des Gemisches: 0,1846 g AgCl.

$C_{13}H_7OCl_2Br$ (329,96) Ber.: C 47,30 H 2,13 Br 24,22 Cl 21,49 %
Gef.: C 47,03 H 2,05 Br 24,00 Cl 21,47 %.

Oximierungsversuche.

Es gelang nicht, ein Oxim des Ketons darzustellen. Bei den verschiedenen angewandten Oximierungsmethoden wurden als Hauptprodukt immer Öle erhalten, feste Körper entstanden meist nur spurenweise. Die Öle waren alkaliunlöslich und hatten meist denselben Siedepunkt wie das Keton. Meist wird wohl auch unverändertes Keton vorgelegen haben. Bei einem mit größeren Mengen unternommenen Versuche zeigte sich bei der Analyse des Öles — das Öl hatte auch denselben Siedepunkt wie das Keton —, daß das Öl nicht aus unverändertem Keton, sondern aus Indoxazenen bestand. Hierzu ist aber zu bemerken, daß dieser Versuch (vergl. u.) angestellt war nach einer Methode, bei der man von vornherein mit der Bildung von Indoxazen rechnen mußte. Bei den anderen Methoden waren die Reaktionsbedingungen derart, daß das Keton außer der Kondensation mit Hydroxylamin nicht leicht andere Reaktionen eingehen konnte. In diesen Fällen wird das Öl also sicherlich aus unverändertem Keton bestanden haben.

1) In **saurer** Lösung: Kocht man das Keton in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat längere Zeit am Rückflußkühler, so erhält man als einziges Reaktionsprodukt ein alkaliunlösliches Öl, das denselben Siedepunkt zeigt wie das Keton.

2) In **essigsaurer** Lösung: Eine Lösung von 1,2 g Keton in 10 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 0,3 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) in 11 ccm Alkohol vermischt. Nach Hinzufügen von 0,3 g Natriumacetat wurde 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und Kalilauge hinzugefügt. Die entstandene Trübung wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers hinterblieb beim Abdampfen ein zähes Öl, das wegen der geringen Menge nicht destilliert werden konnte. Wahrscheinlich unverändertes Keton.

3) In **neutraler** Lösung: 18 g Keton wurden mit 11,5 g Hydroxyaminchlorhydrat (3 Mol), 17 g Bariumcarbonat und 200 ccm Alkohol 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; eine sichtbare Reaktion trat dabei nicht ein. Dann wurde heiß von den Barium-

salzen abfiltriert, von dem Filtrat der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mehrfach mit Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl vom Sdpkt.: 215° 12 mm. Also unverändertes Keton. Zurückgewonnen 16,5 g.

Der zum Anschütteln verwandten Natronlauge konnte durch Ansäuern und darauffolgendes Ausäthern nichts entzogen werden.

4) Im **Einschmelzrohr:** a) 4,6 g Keton, 2 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol) und 2,5 g Natriumacetat wurden mit 25 ccm Alkohol 9 Stunden im Rohr auf 155—170° erhitzt. Nach Zugabe von viel Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mehrfach mit Natronlauge ausgeschüttelt, die Natronlauge dann angesäuert und die hierbei auftretende Trübung ebenfalls ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben als alkali unlöslich 3 g eines dickflüssigen Öles, als alkali löslich 1 g Öl zurück, das bald zum kleinen Teil erstarrte. Das alkaliunlösliche Öl war sicher unverändertes Keton; das alkalilösliche Produkt war nicht einheitlich; der festgewordene Anteil war so gering, daß er nicht näher untersucht werden konnte.

b) 1 g Keton wurde mit 0,9 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol) und 8 ccm Alkohol im Einschmelzrohr 21 Stunden auf 130—135° erhitzt. Der Bombeninhalt bestand nach dem Erkalten aus einer ganz schwach gelbgefärbten Lösung. Aus dieser Lösung wurde der Alkohol soweit wie möglich auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und die auftretende milchige Trübung ausgeäthert. Als nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand nicht erstarren wollte, sollten die letzten Reste des Äthers im Vakuum abgesaugt werden. Hierbei sprang jedoch der Kolben und wegen Materialmangels wurde der Versuch nicht wiederholt. Doch glaube ich nach den bei den anderen untersuchten Ketonen gemachten Erfahrungen, daß gerade diese Methode auch bei diesem Keton Erfolg verspricht, wenn es überhaupt der Oximierung zugänglich ist.

5) In **Pyridin**lösung: 0,4 g Keton wurden in 2 ccm Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat

(stark 4 Mol) hinzugefügt und die nunmehr etwas gelblich gefärbte Lösung 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, dann noch 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sie sich grün färbte. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus, das nach dem Ansäuern durch verd. Schwefelsäure mit Äther aufgenommen wurde. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende schwachgelbe Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

6) In **alkalischer** Lösung: Hierbei erleidet das Keton eine tiefgehende Veränderung. Man erhält als Reaktionsprodukt ein Öl, das in einen alkalilöslichen und alkali un löslichen Bestandteil getrennt werden kann; doch auch diese Bestandteile können noch weiter zerlegt werden. Trotzdem war es nicht möglich, den Reaktionsverlauf ganz restlos aufzuklären:

Eine Lösung von 16,1 g Keton in 300 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit erkalteten Lösungen von 10,2 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) in 35 ccm Wasser und 24,3 g Ätzkali (9 Mol) in 40 ccm Wasser versetzt, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann noch 17 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nun destilliert man den Alkohol zum größten Teil ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das ausfallende Öl ebenfalls mit Äther aufgenommen.

Im folgenden sei zunächst die Aufarbeitung des alkalilöslichen Öles beschrieben: Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Äthers hinterblieben 6 g einer zähen schwarzbraunen Masse. Dieser Rückstand wird in wenig warmem Benzol gelöst; beim Erkalten bildet sich ein Kristallbrei. Dieser wird abgesaugt und das anhaftende Öl durch wenig kaltes Benzol herausgewaschen. Auf dem Filter bleibt eine schwach gelbbraun gefärbte, feinkristallinische Masse (1,2 g), Schmelzpunkt 140—142°. In der Mutterlauge ist eine sehr dunkle, zähe, wenig einladend aussehende Masse enthalten. Die Kristalle werden wiederholt aus Benzol umkristallisiert, aber ohne daß man einen scharfen Schmelzpunkt erhält. Schon nach zweimaligem Umkristallisieren tritt bei 153° Sintern ein, vollständiges Schmelzen bei 158—160°. An diesen

Verhältnissen wird durch weiteres Umkristallisieren nichts mehr geändert. Der Körper bildet schwachbraune, kleine Nadeln, die zu warzenförmigen Kristalldrusen vereinigt sind. Die Löslichkeit in Alkohol, Äther und Essigester ist sehr groß, in kaltem Benzol etwas geringer, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther sehr gering. Außerdem ist der Körper in Natronlauge löslich.

0,1718 g Subst.: 0,1735 g Ag Cl + Ag Br; 0,1645 g des Gemisches: 0,1432 g Ag Cl; — 5,010 mg Subst.: 9,480 mg CO_2, 1,21 mg H_2O.

Die Analysenresultate und das Verhalten des Körpers stimmen annähernd für eine Verbindung folgender Art:

$$C_6H_4 \cdot Br - CO - C_6H_3 \cdot Cl \cdot (OH).$$

$C_{13}H_8O_2BrCl$ Ber.: C 50,11 H 2,58 Br 25,66 Cl 11,39 %
(311,44) Gef.: C 51,62 H 2,70 Br 23,51 Cl 11,29 %

2-[2,4-Dichlor-phenyl]-indoxazen (XIV).

Das bei der Oximierung in alkalischer Lösung erhaltene alkaliunlösliche, in Äther aufgenommene Öl (9 g) wird nach dem Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 12 mm Druck bei 212—214°, ist also derselbe wie der des Ketons. Sonst aber unterscheidet sich das Öl vom Keton durch seine viel größere Zähflüssigkeit; nach 5 Monaten war es zum Teil erstarrt. Als sich die Menge der ausgeschiedenen Kristalle nicht mehr vermehrte, wurde der Kristallbrei auf Ton aufgestrichen. Es wurden 0,8 g fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 72° erhalten. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gewinnt man das Dichlorphenylindoxazen rein in Form von langen, sehr feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°.

0,1403 g Subst.: 7,1 ccm trockn. N (733 mm, 23°)
0,1162 g Subst.: 0,1251 g Ag Cl.

Das erhaltene Halogensilber wurde noch in der Wärme mit Chlor behandelt, erlitt dabei aber keinen Gewichtsverlust, war also vollkommen bromfrei.

$C_{13}H_7ONCl_2$ Ber.: N 5,30 Cl 26,86 %
(264,05) Gef.: N 5,60 Cl 26,63 %

Die zur Reinigung der Kristalle benutzten Tonscherben wurden mit Äther extrahiert und so das aufgesogene Öl wiedergewonnen. Es wurde abermals im Vakuum destilliert (Sdpkt. 218—226° 17 mm). Dieses Öl war noch keine einheitliche Verbindung; nach mehrmonatigem Stehen hatte sich wieder eine geringe Menge Kristalle abgeschieden, die durch Mischprobe als Dichlorphenylindoxazen erkannt wurden. — Der nicht erstarrte Teil des Öles konnte nun unverändertes Keton oder 2-[2-Bromphenyl]-5-chlor-indoxazen sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Stickstoff- und eine Halogenbestimmung des Öles ausgeführt.

0,1960 g Subst.: 7,2 ccm trockn. N (734 mm, 22°); — 0,2356 g Subst.: 0,2482 g Ag Br + Ag Cl; 0,2332 g des Gemisches ergaben 0,2210 g Ag Cl.

Berechnet für:

[Bromphenyl]-Chlorindoxazen
$C_{13}H_7ONBrCl$ (308,51) : N 4,54 Br 25,90 Cl 11,49
[Dichlorphenyl]-indoxazen
$C_{13}H_7ONCl_2$ (264,05): N 5,30 Br — Cl 26,86
Gefunden: N 4,08 Br 9,91 Cl 20,29.

Nach dem Analysenergebnis muß man annehmen, daß das Öl zum größten Teil auch noch aus Dichlorphenylindoxazen bestand, dem etwas unverändertes Keton und erheblichere Mengen Bromphenyl-chlor-indoxazen beigemengt waren.

II. 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon ⟨X⟩.

Das Keton wurde nach der Friedel-Craftsschen Methode aus 2-Brom-5-nitro-benzoylchlorid und dem Methyläther des Parakresols erhalten.

Für die Darstellung der benötigten 2-Brom-5-nitro-benzoesäure ist von Rhalis[56]) eine Vorschrift gegeben worden. Die danach in guter Ausbeute erhältliche rohe Säure läßt sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gut reinigen. Das aus der reinen Säure mit Phosphorpentachlorid gewonnene 2-Brom-5-nitro-benzoylchlorid erstarrt beim Abdestillieren des Phosphoroxychlorids und kann ohne weitere Reinigung verarbeitet werden.

p-Kresyl-methyläther wurde durch Methylierung von p-Kresol mittels Dimethylsulfat und Natronlauge in der üblichen Weise gewonnen. Siedepunkt des Äthers 173—174°.

2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon.

Zu einer Lösung von 52,8 g 2-Brom-5-nitro-benzoylchlorid und 24,4 g p-Kresyl-methyläther (aequimolekulare Mengen) in 350 ccm Schwefelkohlenstoff werden 28 g (1 Mol) gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Schon in der Kälte setzt sofort eine sehr lebhafte Salzsäureentwicklung ein und gleichzeitig scheidet sich im Kolben eine rote, harzartige Masse ab. Wenn nach ungefähr einstündiger Einwirkung in der Kälte die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt, wird noch 2 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung ganz schwach geworden ist. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad ab und versetzt den roten Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Manchmal tritt in der Kälte keine Zersetzung der Aluminiumverbindungen ein; in diesem Fall wird auf dem Wasserbade schwach angewärmt, worauf die dunkelrote zähe Masse langsam zu einem gelben pulverigen Brei zerfällt. Durch das Reaktionsgemisch wird ½ Stunde Wasserdampf geleitet und nach dem Erkalten die festgewordene Masse von der Chloraluminiumlösung abfiltriert. Ausbeute an Rohprodukt: 66,5 g (fast quantitativ). Schmelzpunkt 135—146°.

Zur Reinigung wird das Keton aus 2 l Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert.

---

[56]) A. **198**, 110 (1879).

Ausbeute an Reinprodukt: 43,5 g = 65 %. Schmelzpunkt 151—152 °.

Aus der Mutterlauge können noch 9 g eines weniger reinen Produktes gewonnen werden; der dann noch in der Mutterlauge verbleibende Rest fällt beim weiteren Einengen ölig aus und wurde nicht weiter untersucht.

Das Keton bildet blaßgelbe, feine Nädelchen, die in Äther sehr schwer, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Durch Alkalien wird es sofort in ein Xanthonderivat verwandelt.

0,1664 g Subst.: 0,3029 g CO_2, 0,0483 g H_2O; — 0,2082 g Subst.: 7,9 ccm trockn. N (727 mm, 16 °); — 0,2018 g Subst.: 0,1128 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_4NBr$ (336,08) Ber.: C 50,01 H 3,00 N 4,17 Br 23,78 %
Gef.: C 49,66 H 3,24 N 4,17 Br 23,79 %.

2-Methyl-7-nitro-xanthon (XV).

0,2 g Keton werden in 10 ccm heißem Alkohol gelöst. Fügt man zu der heißen, schwach gelben Lösung einige Tropfen Natronlauge hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv rotbraun (Natriumsalzbildung!), aber sehr bald entfärbt sie sich vollkommen unter gleichzeitiger Abscheidung eines weißen Niederschlages (Xanthonbildung!) Dieser wird abfiltriert. Schmelzpunkt 224 °. Ausbeute: 0,15 g = 100 % der Theorie.

Derselbe Körper entstand, als versucht wurde, das Keton in methylalkoholischem Kali zu lösen, und ein anderes Mal, als eine ätherische Lösung des Ketons mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde; bei letzterer Gelegenheit wurde eine größere Menge des Xanthons gewonnen.

Die Substanz bildet farblose, breite, flache, glänzende Nadeln, ist in Äther und Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

0,1652 g Subst.: 0,3976 g CO_2, 0,0549 g H_2O;
0,1456 g Subst.: 7,3 ccm trockn. N (741 mm, 19 °).

$C_{14}H_9O_4N$ (255,15) Ber.: C 65,87 H 3,55 N 5,49 %
Gef.: C 65,66 H 3,71 N 5,69 %

0,09 g 2-Methyl-7-nitro-xanthon wurden mit 5 ccm 10prozentigem methylalkoholischem Kali überschichtet und 12 Stunden unter

Rückfluß gekocht. Hierbei trat bald Braunfärbung ein, und die Substanz ging allmählich in Lösung. Mit ungefähr dem gleichen Volum Wasser verdünnt blieb die Lösung klar, erst beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Ausbeute 0,05 g. Schmelzpunkt 146—148°. Die Substanz wurde nicht näher untersucht, stellt ihrer Bildungsweise nach aber sicher 2,2'-Dioxy-5-nitro-5'-methyl-benzophenon dar.

2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim (XVI).

Kochen des Ketons mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung oder in neutraler Lösung (unter Zugabe von Bariumcarbonat) ließ das Keton im wesentlichen unverändert. In alkalischer Lösung war wegen der großen Empfindlichkeit des Ketons gegen Alkalien eine Oximierung von vornherein ausgeschlossen. So wurde das Oxim schließlich durch Erhitzen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat im Einschmelzrohr erhalten:

5 g Keton werden mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) und 50 ccm Alkohol 18 Stunden lang auf 120—125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das eine klare, gelbe Lösung darstellt, wird solange mit Wasser versetzt, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nach mehrstündigem Stehen wird er abgesaugt. Ausbeute: 5 g = 96 % der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man das Oxim in reinem Zustand vom Schmelzpunkt 218°. Es bildet schwachgelbe, ziemlich grobkörnige Kristalle, die in Alkohol sehr leicht, in Benzol und Eisessig weniger leicht, in Petroläther gar nicht löslich sind.

0,1427 g Subst.: 10,6 ccm trockn. N (740 mm, 23°); — 0,1510 g Subst.: 0,2651 g CO_2, 0,0470 g H_2O; — 0,2006 g Subst.: 0,1093 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_4N_2Br$ (351,10) Ber.: C 47,87 H 3,15 N 7,98 Br 22,76 %
Gef.: C 47,89 H 3,48 N 8,30 Br 23,19 %

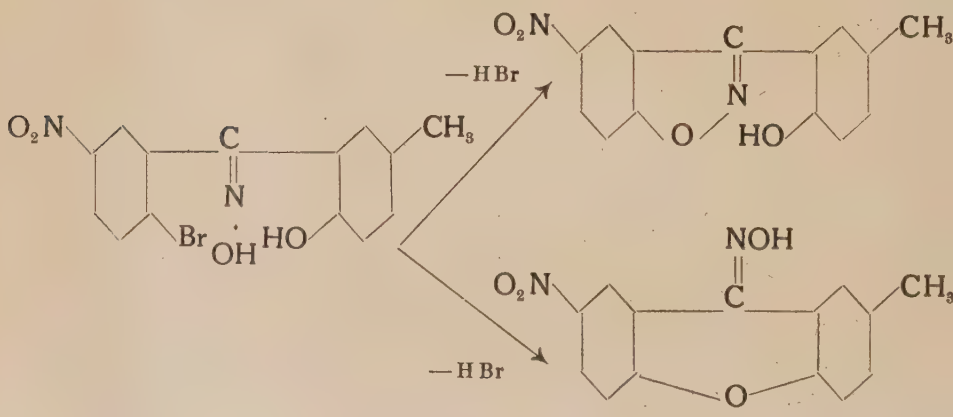
Verhalten des Oxims gegen Natronlauge: Eine Lösung von 5 g Oxim in 50 ccm kaltem Alkohol wird mit 50 ccm Natronlauge versetzt. Dabei färbt sich die Lösung rotbraun, ein

Niederschlag fällt zunächst nicht aus. Nach zweistündigem Stehen aber ist das Ganze zu einem Brei erstarrt, der abgesaugt und mit Natronlauge nachgewaschen wird. Der braune Niederschlag wird dann in heißem Wasser gelöst und die klare gelbe Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Hierbei tritt Entfärbung der Lösung ein unter Abscheidung eines weißen flockigen Niederschlages, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Durch Umkristallisieren aus 50 ccm Eisessig erhält man die Substanz rein vom Schmelzpunkt 148°. Der Körper bildet farblose, ziemlich große Nadeln, die in Äther und Benzol sehr leicht löslich sind. Die Löslichkeit in kaltem Methylalkohol und Ligroin ist geringer, in den heißen Lösungsmitteln wieder größer. Vom Oxim unterscheidet sich die Verbindung dadurch, daß sie kein Halogen mehr enthält, also entweder ein Indoxazen- oder ein Xanthonderivat darstellt. (Beide möglichen Körper haben dieselbe Bruttoformel.) Ausbeute: 3,6 g = 93 % der Theorie.

0,1223 g Subst.: 11,6 ccm N (729 mm, 22°).
0,1054 g Subst.: 0,2402 g CO_2, 0,0380 g H_2O

$C_{14}H_{10}O_4N_2$	Ber.:	C 62,21 H 3,73 N 10,37 %
(270,17)	Gef.:	C 62,17 H 4,03 N 10,48 %.

Für die Konstitution der Verbindung kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



Umlagerungsversuche.

Versuche zur Umlagerung des Oxims hatten keinen Erfolg.

a) Mit Phosphorpentachlorid: Eine Lösung von 0,5 g Oxim in 10 ccm absolutem Äther wurde unter Eiskühlung mit 0,5 g Phosphorpentachlorid (etwas mehr als 1½ Mol) versetzt. Nach halbstündigem Stehen wurde etwas Eiswasser hinzugegeben, durchgeschüttelt und ätherische und wässerige Schicht getrennt. Aus der wässerigen Schicht konnte durch Hinzufügen von überschüssiger Natronlauge und darauffolgendes Ausäthern nichts isoliert werden. Die ätherische Schicht wurde mehrmals mit Sodalösung ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers blieben 0,3 g unverändertes Oxim zurück. Aus der zum Ausschütteln benutzten Sodalösung fiel beim Ansäuern eine geringe Menge eines braunen Öles aus. Dieses wurde nicht näher untersucht, da es nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Wahrscheinlich stellte es ein phosphorhaltiges Produkt dar.

Einmal wurde bei einem Versuche, bei dem das Phosphorpentachlorid nicht nur eine halbe Stunde, sondern eine ganze Nacht bei gewöhnlicher Temperatur gewirkt hatte, neben unverändertem Oxim und oben genanntem Öl noch in sehr geringer Menge ein in Äther schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 150° erhalten. Seine Natur konnte nicht aufgeklärt werden, da er bei anderen Versuchen nicht wieder erhalten wurde.

b) Mit konz. Schwefelsäure: 0,5 g Oxim wurden in 5 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Eiswasser gegossen, der entstehende Niederschlag erst abgesaugt, wegen seiner kleberigen Beschaffenheit dann aber in Äther gelöst. Durch Ausschütteln mit Soda konnte der ätherischen Lösung nichts entzogen werden; nach dem Trocknen mit Natriumsulfat schieden sich beim Einengen zunächst einige Kristalle vom Schmelzpunkt 130—140°, bei weiterem Einengen wieder einige vom Schmelzpunkt 90—100° ab, und bei völligem Eindampfen blieb schließlich ein Öl zurück. — Das verdünnt schwefelsaure Filtrat vom Rohprodukt enthielt keine wesentlichen Mengen Substanz.

Aus den Reaktionsprodukten geht hervor, daß der Reaktionsverlauf bei der Behandlung des Oxims mit konz. Schwefelsäure kein einheitlicher ist. Da — wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt — der Umlagerung mit Schwefelsäure ohnehin keine eindeutige Bedeutung zukommt, wurde auf die genauere Untersuchung des Reaktionsverlaufes keine Zeit mehr verwandt.

c) Auch die Umlagerung mit Beckmannschem Gemisch wurde aus demselben Grunde nicht genauer verfolgt. Doch seien die bei einem orientierenden Versuch gemachten Beobachtungen kurz mitgeteilt: Ein Gemisch von 0,5 g Oxim, 5 g Eisessig und 1 g Essigsäureanhydrid wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dieses Reaktionsgemisch wurde im geschlossenen Rohr 3½ Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Bombeninhalt aus einer gelben Lösung, aus der sich schöne, farblose, flache Nadeln ausgeschieden hatten. Diese Nadeln wurden abfiltriert und mit Eisessig gewaschen. 0,32 g; Schmelzpunkt 137—140°; unlöslich in Soda, durch Soda nicht verändert; in kaltem Alkohol sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich.

Löst man die Substanz in heißem Alkohol und fügt zu der farblosen Lösung Natronlauge hinzu, so färbt sich die Lösung zwar braunrot, aber der nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur ausgeschiedene Niederschlag ist die unveränderte Substanz vom Schmelzpunkt 137—140°.

Erhitzt man dagegen die alkoholische Lösung der Substanz mit Natronlauge oder mit methylalkoholischem Kali 2 Stunden zum Sieden, so erhält man einen braungelben Körper, der in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich und bei 240° noch nicht geschmolzen ist. Er stellt offenbar ein Alkalisalz dar. Denn löst man ihn in sehr viel heißem Wasser und säuert dann die gelbe Lösung an, so entfärbt sie sich und es fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus ziemlich viel Methylalkohol einen Schmelzpunkt von 195° zeigt. Feine verfilzte Nädelchen. Der oben beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 137—140° stellt offenbar ein Acetylierungsprodukt des Oxims oder seines Umlagerungsproduktes dar, das dann durch heiße Alkalien zu der Substanz vom Schmelzpunkt 195° verseift wird.

Die eisessigsaure Mutterlauge des Einwirkungsproduktes des Beckmannschen Gemisches (der Kristalle vom Schmelzpunkt 137—140°) wurde stark mit Wasser verdünnt. Hierbei trat eine Trübung auf, die sich bei längerem Schütteln zusammenflockte. Der gebildete Niederschlag war etwas kleberig (Schmelzpunkt 50—80°); er wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht weiter untersucht.

Aus den weiter vorher erwähnten Gründen wurde eine Wiederholung des Umlagerungsversuches mit Beckmannschem Gemisch mit größeren Mengen nicht vorgenommen.

III. 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (XI).

Darstellung des Ketons.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben werden 14 g Aluminiumchlorid ($^1/_{10}$ Mol) mit 80 ccm Schwefelkohlenstoff überschichtet. Durch den Rückflußkühler gibt man dann allmählich ein Gemisch von 12,2 g p-Kresylmethyläther und 22,5 g o-Brombenzoylchlorid (je $^1/_{10}$ Mol) hinzu. Es setzt sofort in der Kälte lebhafte Reaktion unter starker Chlorwasserstoffentwicklung ein; das Aluminiumchlorid geht dabei zum größten Teil in Lösung. Später scheidet sich eine rotbraune, gallertartige Masse ab. Nachdem man schließlich noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt hat, wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Bei schwachem Anwärmen tritt eine allmähliche Zersetzung der Aluminiumverbindungen ein. Nach vollendeter Zersetzung wird eine halbe Stunde lang Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch geleitet, dann die wässerige Chloraluminiumlösung von dem ausgeschiedenen schweren, rotbraunen Öle abgegossen und letzteres in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Wasser, mit Sodalösung und schließlich wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verbleibt beim Verdampfen des Äthers ein Öl, das beim Erkalten ziemlich rasch kristallinisch erstarrt. Von seiner intensiv roten Farbe wird es durch mehr-

maliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz befreit. Ausbeute an Rohprodukt: 27,3 g = 94 %, an reinem Keton 23 g = 79 % der Theorie.

Das Keton bildet schwachgelbe, große Kristalle. Es ist in Äther sehr leicht, in Ligroin und Alkohol etwas schwerer löslich. Schmelzpunkt: 78,5 °.

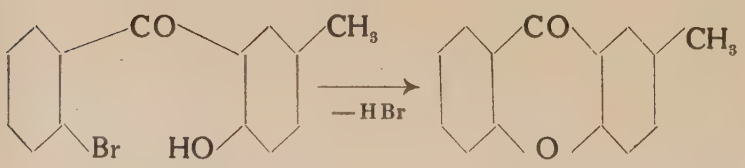
0,1366 g Subst.: 0,2868 g CO_2, 0,0486 g H_2O
0,1965 g Subst.: 0,1289 g AgBr
$C_{14}H_{11}O_2Br$ Ber.: C 57,74 H 3,81 Br 27,46 %
(291,08) Gef.: C 57,28 H 3,98 Br 27,91 %.

Verhalten des Ketons gegen Alkalien: Löst man das Keton in Alkohol und fügt Natronlauge hinzu, so geht zunächst die schwachgelbe Farbe der Ketonlösung in ein deutlicheres Gelb über. Nach einigem Stehen scheiden sich gelbe Nadeln ab. Diese sind auch in heißem Wasser schwer löslich. Sie wurden daher in kaltem Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und dann Salzsäure hinzugefügt. Beim Durchschütteln gingen sie dann in den Äther in Lösung. Beim Abdampfen des Äthers wurde das Keton erhalten. Die gelben Nadeln stellen also das schwer lösliche Natriumsalz des Ketons dar.

Methylalkoholisches Kali verändert in der Kälte das Keton ebenfalls nicht: es bildet damit nur ein Kaliumsalz, das etwas leichter löslich ist als das Natriumsalz.

In der Hitze wird das Keton dagegen von Alkalien, sogar schon in geringerem Grade von Sodalösung, unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt; es bildet sich ein Xanthon.

2-Methyl-xanthon.



2 g 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon werden mit 7 ccm methylalkoholischem Kali übergossen. (Die angewandte Menge Kalilauge entspricht 2,1 g KOH = 5 Mol.) Hierbei bildet sich das gelbe Kaliumsalz des Ketons, das in der vorhandenen Menge Alkohol zum größten Teil ungelöst bleibt. Auf Zusatz von 10 ccm Alkohol geht es dann in Lösung. Die klare gelbe Lösung wird 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Kochen scheiden sich allmählich Kristalle ab (Kaliumbromid) und nach dem Erkalten ist das Ganze zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Dieser wird abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen, wobei die Kristalle vollkommen weiß werden. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser gewinnt man noch eine geringe Menge obiger Kristalle. Säuert man dann die verdünnte Mutterlauge mit Salzsäure an, so erhält man durch Ausäthern 0,25 g unverändertes Keton zurück.

Die abfiltrierten und gewaschenen Kristalle stellen fast reines Xanthon dar. Ausbeute 1,15 g = 80 % der Theorie. Zwölfstündiges Kochen genügt also bei den oben angegebenen Bedingungen noch nicht, um das Keton quantitativ in Xanthon überzuführen.

Das 2-Menthyl-xanthon bildet vollkommen farblose, kurze, sehr dünne Nädelchen, die in Benzol und Äther sehr leicht, in Ligroin etwas schwerer, in kaltem Methylalkohol schwer, in heißem leicht löslich sind. Schmelzpunkt 125,5°. Die Analysensubstanz wurde aus Methylalkohol umkristallisiert.

0,1436 g Subst.: 0,4197 g CO_2, 0,0645 g H_2O
$C_{14}H_{10}O_2$ Ber.: C 79,97 H 4,79 %
(210,15) Gef.: C 79,74 H 5,02 %.

C. Graebe[57]) hat bereits 2-Methyl-xanthon auf anderem Wege erhalten. Von Eigenschaften gibt er nur die Löslichkeit in Alkohol und den Schmelzpunkt an. Die Löslichkeit stimmt mit der von uns gefundenen überein; der Schmelzpunkt hingegen wird von Graebe mit 105°[58]) angegeben, so daß an der Identität unserer

[57]) A. **257**, 94 (1890).
[58]) B. **19**, 2612 (1886).

und der Graebeschen Verbindung gezweifelt werden kann. Durch die Art der Entstehung ist aber die Konstitution unseres Körpers sichergestellt.

2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim (XXIII).

Kocht man 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat allein oder auch unter Zugabe von Natriumacetat, so bleibt das Keton unverändert. Läßt man es wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholisch-wässeriger Lösung mit Hydroxylamin und überschüssiger Soda stehen, so zeigt sich ebenfalls keine Andeutung einer Oximbildung. Erhitzen der alkalischen Ketonlösungen aber ist wegen der Xanthonbildung ausgeschlossen.

Das Oxim wird daher dargestellt durch Erhitzen in saurer Lösung im Rohr: 5 g Keton werden mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat (stark 3 Mol) und 25 ccm Alkohol 15 Stunden lang im Rohr auf 130—135° erhitzt. Dann wird der Bombeninhalt mit viel Wasser versetzt und das dabei ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wird der Äther verdampft; das zurückbleibende zähe Öl erstarrt erst beim Anreiben mit etwas Benzol. Schmelzpunkt 137—138°. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt.

Ausbeute an rohem Oxim: 5,3 g (quantitativ); daraus 3,3 g reines und 0,9 g weniger reines Oxim.

2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in schönen, ziemlich großen, schwachgelben Kristallen. In Äther und Alkohol ist es sehr leicht, in Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff schwerer, in Ligroin sehr schwer löslich. Die Kristalle, die man aus Benzol und Ligroin erhält, sind im Gegensatz zu denen aus Schwefelkohlenstoff sehr schlecht ausgebildet. Schmelzpunkt: 144,5°.

0,1418 g Subst.: 5,8 ccm trockn. N (727 mm, 17°); — 0,1442 g Subst.: 0,2884 g CO_2, 0,0533 g H_2O; — 0,1849 g Subst.: 0,1144 g AgBr.

$C_{14}H_{12}O_2NBr$ (306,10) Ber.: C 54,91 H 3,95 N 4,57 Br 26,11 %
Gef.: C 54,56 H 4,13 N 4,59 Br 26,33 %.

Versuche zur Umlagerung des Oxims.

a) 1 g Oxim wurde in 20 ccm absolutem Äther gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit 1 g (1½ Mol) feingepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Nach halbstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt, wobei sich eine schmierige Masse bildete, die sich erst nach längerem Schütteln in dem Äther löste. Ätherische und wässerige Schicht wurden getrennt.

Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Äther verdampft; es hinterblieb ein Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Mit konz. Salzsäure bildete es einen zähen schleimigen Niederschlag, der von Wasser zu einer bröckeligen Masse zersetzt wurde. 0,7 g. Schmelzpunkt 50—100°, bei 110° Zersetzung. Diese unerquickliche Masse wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung dann mit Soda durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieb wieder ein wenig einladend aussehendes Öl zurück, das nicht näher untersucht wurde.

b) Beckmannsches Gemisch: Mit Beckmannschem Gemisch wurde nur ein orientierender Vorversuch ausgeführt. Da sich aus ihm ergab, daß die Umlagerung nach dieser Methode nicht in ganz glatter Reaktion erfolgt, wurde dieser Reaktionsverlauf nicht genauer verfolgt.

Eine klare, farblose Lösung von 0,5 g Oxim in 5 g Eisessig und 1 g Essigsäureanhydrid wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich aus der nunmehr gelbgefärbten Lösung 0,05 g Kristalle vom Schmelzpunkt 144—145° abgeschieden. Diese Kristalle stellen jedoch, wie sich aus der Mischprobe ergab, kein unverändertes Oxim dar; wahrscheinlich sind sie ein Acetylderivat. Die Mutterlauge wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und der sich bildende klebrige Niederschlag ausgeäthert. Das beim Abdampfen des Äthers erhaltene Öl konnte nicht in den festen Zustand übergeführt werden; Impfen mit Oxim bewirkte ebenfalls keine Kristallisation.

IV. 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon (XII).

Darstellung des Ketons.

29,1 g 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon werden in 200 ccm Alkohol gelöst. Dann fügt man eine Lösung von 8 g Natriumhydroxyd (2 Mol) in 130 ccm Wasser hinzu. Aus dem zunächst klar bleibenden Reaktionsgemisch beginnt sich nach einiger Zeit das gelbe Natriumsalz des Ketons abzuscheiden und bald ist das Ganze zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Zu diesem Kristallbrei gibt man unter Umschütteln allmählich 25,2 g Dimethylsulfat; hierbei wird der Brei immer dünner und dünner und nach ungefähr einer halben Stunde befindet sich im Kolben nur noch eine etwas trübe Lösung. Man kocht diese zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats kurz auf, destilliert den größten Teil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit viel Wasser und äthert das ausfallende Öl aus. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther verjagt und man erhält ein gelbes Öl, das nach längerem Stehen zum größten Teil erstarrt. Das den Kristallen noch anhaftende Öl wäscht man mit wenig Petroläther heraus und reinigt das kristallinische Rohprodukt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther.

Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt 13 g = 42,5 % der Theorie.

Die Mutterlauge des Rohproduktes, das gelbe Öl, enthält neben geringen Mengen des Methoxyketons hauptsächlich unverändertes Oxyketon.

2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon bildet sehr schöne, große, vollkommen farblose Kristalle, oft in Form sechseckiger Platten. Sie sind in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich, in Petroläther ziemlich schwer. Die Substanz hat große Neigung, sich aus einer petrolätherischen Lösung ölig abzuscheiden. Schmelzpunkt: 50—51 °.

0,1566 g Subst.: 0,3373 g CO_2, 0,0633 g H_2O
0,1668 g Subst.: 0,1025 g AgBr

$C_{15}H_{13}O_2Br$ Ber.: C 59,02 H 4,29 Br 26,19 %
(305,10) Gef.: C 58,76 H 4,52 Br 26,15 %.

2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxim (XXIV).

In der Hoffnung, zwei stereoisomere Formen dieses Oxims zu bekommen, wurde die Oximierung des Ketons nach verschiedenen Methoden vorgenommen, und auch jedesmal die Mutterlauge auf das sorgfältigste der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Es wurde aber nur eine Form des Oxims vom Schmelzpunkt 193° gefunden. Die verschiedenen Methoden liefern das Oxim mehr oder weniger rasch und unter Bildung von mehr oder weniger Nebenprodukten. Am schnellsten führt die Oximierung in alkalischer Lösung zum Ziel; hierbei muß aber darauf geachtet werden, daß nicht zu lange erhitzt wird, da sonst aus dem gebildeten Oxim Indoxazen gebildet wird.

a) Oximierung in **essigsaurer** Lösung: 0,5 g Keton wurden mit 0,46 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol) und 0,58 g Natriumacetat in einem Gemisch von 10 ccm Alkohol und 4 ccm Wasser 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Während des Erhitzens schieden sich allmählich farblose Blättchen ab, deren Menge sich beim Erkalten noch vermehrte. Nach dem vollständigen Erkalten wurde abfiltriert. 0,3 g Oxim vom Schmelzpunkt 193°. — Aus dem Filtrat wurden durch Verdünnen mit Wasser 0,2 g unverändertes Keton zurückerhalten.

b) Oximierung in **neutraler** Lösung: 0,5 g Keton wurden mit 0,46 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol), 0,7 g Bariumcarbonat und 18 ccm Alkohol 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrat kristallisierte 0,1 g Oxim vom Schmelzpunkt 193° aus. Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt. Der hierbei ausfallende Niederschlag war nicht einheitlich; er wurde deshalb in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit alkoholisch-wässeriger Kalilauge ausgeschüttelt. Dieses Verfahren wurde nochmals wiederholt. Auf diese Weise wurden noch 0,1 g Oxim vom Schmelzpunkt 193° und 0,2 g unverändertes Keton erhalten.

c) Oximierung im Rohr: 0,5 g Keton wurden mit 0,34 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 ccm Alkohol 4 Stunden lang im Rohr auf 145—155° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit viel Wasser versetzt und der entstandene kleberige Niederschlag ab-

filtriert. Durch Waschen mit wenig Äther wurde er pulverig. 0,2 g Oxim vom Schmelzpunkt 193°. — Der zum Waschen verwandte Äther wurde nach dem Trocknen verdampft. Der Rückstand bestand aus einem Öl, in das einige Nadeln eingebettet waren. Durch Behandeln mit Methylalkohol ging das Öl in Lösung, die Nadeln blieben zurück. Ihre Menge war gering und sie stellten dasselbe Produkt dar, das man bei der Beckmannschen Umlagerung aus dem Oxim erhält. — Das in Methylalkohol gelöste Öl erstarrte nicht, als der Alkohol abdestilliert war; es wurde nicht weiter untersucht.

d) Oximierung in **alkalischer** Lösung: 5 g Keton und 3,5 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) werden in einem Gemisch von 40 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 6 g Natriumhydroxyd, in 9 ccm Wasser gelöst, hinzu (3 Mol Ätznatron auf 1 Mol Hydroxylaminchlorhydrat). Dann wird eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine klare Lösung, die in 250 ccm Wasser gegossen wird. Die hierbei zunächst entstehende Trübung flockt sich beim Schütteln rasch zusammen und wird abfiltriert. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methylalkohol erhält man an reinem Oxim: 3,2 g = 61,5 % der Theorie.

Die Ausbeute an rohem Oxim anzugeben, hat keinen Sinn, da dem Rohprodukt immer ein öliger Körper, nämlich das weiter unten beschriebene Indoxazen, beigemengt ist, dessen Menge desto größer ist, je länger erhitzt wird. Bei einem Versuche mit sechsstündigem Kochen wurden nur Spuren von Oxim erhalten, bei einem anderen mit vierstündigem Erhitzen nur 37 %; das Hauptprodukt bestand in diesen Fällen aus Indoxazen.

Bei allen Oximierungsversuchen in alkalischer Lösung wurde durch Ansäuern des alkalischen Filtrats des Rohproduktes noch in sehr geringer Menge ein Körper gefunden, der bei 120—130° sehr unscharf schmolz, er wurde wegen der vorliegenden zu geringen Menge nicht näher untersucht.

Nimmt man die Oximierung in alkalischer Lösung unter den oben geschilderten Bedingungen in der Kälte vor, um die Indoxazenbildung durch das Erhitzen zu vermeiden, so verläuft die

Oximierung sehr langsam. Nach 52stündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur waren nur 28,5 % Oxim entstanden. Das nicht umgewandelte Keton konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

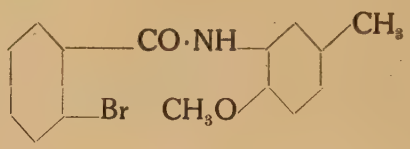
Eigenschaften des Oxims: 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxim kristallisiert aus Methylalkohol in kleinen, farblosen, glänzenden, sechseckigen Blättchen. Die Löslichkeit in Methylalkohol und Chloroform ist ziemlich gering (2,5 g in 250 ccm siedendem Chloroform). In Äther ist das Oxim fast unlöslich. Die Alkalisalze erleiden durch Wasser Hydrolyse. Suspendiert man nämlich das Oxim in ganz wenig Alkohol, so geht es bei Zugabe von konz. Kalilauge in Lösung; verdünnt man dann mit dem gleichen Volumen Wasser, so fällt sofort wieder das Oxim aus. — Schmelzpunkt des Oxims: 193°.

0,1348 g Subst.: 5,4 ccm trockn. N (725 mm, 19°)
I. 0,1414 g „ : 0,2887 g CO_2, 0,0591 g H_2O
II. 5,003 mg „ : 10,390 mg CO_2, 1,95 mg H_2O
0,1897 g „ : 0,1132 g AgBr
$C_{15}H_{14}O_2NBr$ Ber.: C 56,25 H 4,40 N 4,37 Br 24,96 %
(320,12) Gef.: I C 55,70 H 4,67 N 4,45 Br 25,39 %
II C 56,65 H 4,36

Umlagerung von 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxim.

Eine Lösung von 2,5 g Oxim in 250 ccm Chloroform wird unter Eiskühlung mit 2,5 g (1½ Mol) Phosphorpentachlorid versetzt. Das Phosphorpentachlorid geht ganz in Lösung. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wird die Chloroformlösung mit Eiswasser versetzt, durchgeschüttelt und schließlich die Chloroformschicht abgetrennt. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge und dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Chloroform abdestilliert. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der beim Evakuieren im Exikkator zum größten Teil erstarrt. Durch kalten Methylalkohol wird das nicht erstarrte Öl gelöst. Nach zweimali-

gem Umkristallisieren aus Methylalkohol sind die Kristalle rein. Ausbeute 2 g reines Produkt = 80 %. Der Körper stellt, wie aus der im folgenden Abschnitt beschriebenen Spaltung hervorgeht, o-Brombenz-[2-methoxy-5-methyl-anilid]



dar. Schmelzpunkt: 130—131 °.

Das Anilid bildet lange, ziemlich dicke, farblose Nadeln. In kaltem Methylalkohol wenig, in heißem leicht löslich.

0,1361 g Subst.: 5,4 ccm N (731 mm, 21 °); — 0,1385 g Subst.: 0,2843 g CO_2, 0,0583 g H_2O; — 3,539 mg Subst.: 0,870 mg $C_{15}H_{14}O_2NBr$ Ber.: C 56,25 H 4,40 N 4,37 Br 24,96 % [Halogen (320,12) Gef.: C 56,00 H 4,71 N 4,41 Br 24,58 %

Spaltung des Umlagerungsproduktes.

0,5 g des Umlagerungsproduktes vom Schmelzpunkt 130—131 ° wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden lang im Rohr auf 130—160 ° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in der Bombe lange farblose Nadeln. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser verdünnt und dann die Nadeln abfiltriert. 0,3 g. Schmelzpunkt 150 °. Eine Mischprobe mit o-Brombenzoesäure zeigte denselben Schmelzpunkt.

Das Filtrat wurde ausgeäthert und aus dem ätherischen Auszug noch eine geringe Menge o-Brombenzoesäure gewonnen.

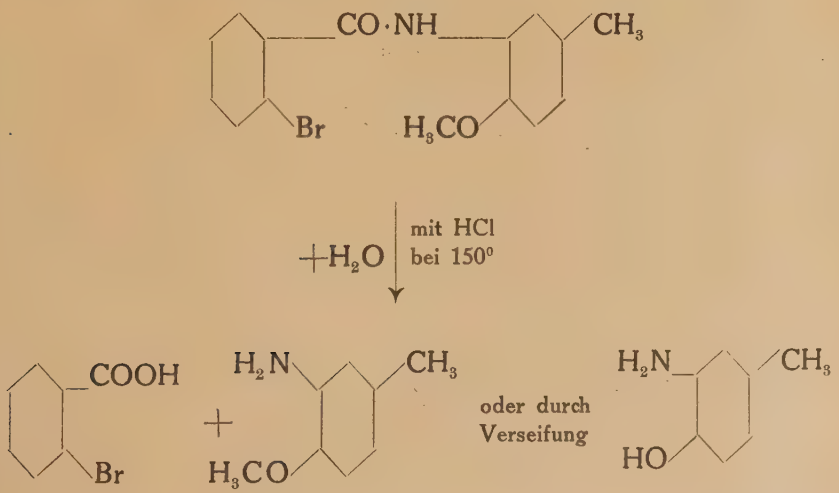
Die ausgeätherte saure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei eine starke Rotbraunfärbung der Lösung eintrat. Durch Ausäthern konnte dieser alkalischen Lösung nichts entzogen werden. Das bei der Spaltung neben o-Brombenzoesäure entstandene andere zu erwartende Spaltprodukt war also vermutlich durch Verseifung der Methoxylgruppe alkalilöslich geworden. Diese Vermutung wurde bestätigt; denn als die alkalische Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und die nunmehr bicarbonathaltige Lösung

wiederum mit Äther extrahiert wurde, hinterblieb jetzt beim Verdampfen des Äthers ein Rückstand, der noch auf dem Wasserbade fest wurde. 0,14 g. Schmelzpunkt 137°.

Die Substanz bildet farblose, glänzende, längliche Blättchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. Außerdem ist der Körper leicht löslich in Natronlauge und in Salzsäure. Die salzsaure Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rot.

Sämtliche Eigenschaften des Spaltproduktes stimmen überein mit denen des von Noelting und Kohn[59]) beschriebenen 2-Oxy-5-methyl-anilins, bis auf den Schmelzpunkt, der von Noelting und Kohn mit 135° angegeben wird.

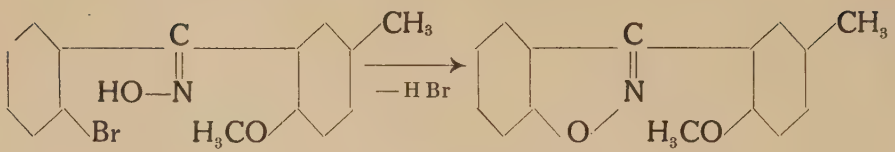
Die bei der Spaltung des Umlagerungsproduktes erhaltenen Verbindungen können nur entstehen aus einem Anilid der o-Brombenzoesäure, wodurch die oben für das Umlagerungsprodukt angegebene Konstitution bewiesen ist.



Ausbeute: Aus 0,5 g Anilid 0,3 g o-Brombenzoesäure (berechnet 0,31 g) und 0,14 g Oxy-methyl-anilin (berechnet 0,19 g).

[59]) B. 17, 360 (1884).

2-[2-Methoxy-5-methyl-phenyl]-indoxazen.



Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Oxim geht nicht sehr leicht vor sich. Durch verdünntere wässerige oder alkoholische Laugen wird in der Kälte gar kein Bromwasserstoff abgespalten, in der Wärme nur sehr langsam. Eine quantitative Indoxazenbildung ist nur durch längeres Kochen mit konz. methylalkoholischem Kali zu erreichen:

4 g Oxim werden mit 40 ccm 25prozentigem methylalkoholischem Kali übergossen; hierbei löst sich der größte Teil des Oxims schon in der Kälte, der geringe Rest bei schwachem Anwärmen. Die klare schwachgelbe Lösung wird dann 6 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei schon nach ungefähr 15 Minuten die Ausscheidung von farblosen Kristallen beginnt, deren Menge sich im Laufe des Erhitzens immer stärker vermehrt. Später beginnt sich auch ein Öl auszuscheiden. Nach beendetem Erhitzen wird von den ausgeschiedenen Kristallen abgegossen und das anhaftende Öl durch Waschen mit absolutem Äther entfernt. — Die Kristalle erwiesen sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und durch den gelben Niederschlag, den die salpetersaure wässerige Lösung mit Silbernitrat ergab, als Bromkalium. — Zur Gewinnung des Öles wird die Mutterlauge — die methylalkoholisch-alkalische Lösung mit dem Öl — mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bleibt beim Verdampfen des Äthers ein halogenfreies Öl zurück. Dieses konnte bis jetzt nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde daher zur Reinigung im Hochvakuum destilliert. Siedepunkt bei ca. 0,5 mm Druck: 170°. Auch das destillierte Öl zeigt keine Neigung zur Kristallisation. Nach den Ergebnissen der Analyse und nach seiner Bildungsweise stellt es jedoch sicher das Indoxazen dar.

Ausbeute: Aus 4 g Oxim 2,9 g Indoxazen (roh) = 97,3 %.

2-[2-Methoxy-5-methyl-phenyl]-indoxazen ist ein dickflüssiges, goldgelbes Öl, das im Hochvakuum ohne Zersetzung bei 170° siedet. Mit konzentrierter Salpetersäure bildet es in der Kälte rasch einen rotbraunen, kristallinischen Körper, wahrscheinlich ein salpetersaures Salz, das aber schon durch die Luftfeuchtigkeit wieder zu einer öligen Masse zerfließt.

0,2510 g Subst.: 13,3 ccm trockn. N (724 mm, 24°);
0,2672 g Subst.: 0,7342 g CO_2, 0,1334 g H_2O.

$C_{15}H_{13}O_2N$ Ber.: C 75,29 H 5,47 N 5,85 %
(239,19) Gef.: C 74,96 H 5,58 N 5,77 %.

Lebenslauf.

Ich bin geboren am 5. Dezember 1896 zu Stettin-Bredow als Sohn des Betriebsleiters Ernst Wächterowitz. Zuerst besuchte ich die Rektoratschule zu Bergheim a. d. Erft (Reg.-Bez. Köln) und dann die realgymnasiale Abteilung des Städtischen Gymnasiums in der Kreuzgasse zu Köln. Bei Ausbruch des Krieges befand ich mich in Unterprima und trat im September 1914 als Kriegsfreiwilliger in das Heer ein. Bei Gelegenheit eines Aufenthaltes in der Heimat infolge einer Verwundung legte ich im Oktober 1915 die Reifeprüfung ab. Von da ab war ich wieder ununterbrochen im Felde und geriet im Oktober 1918 in englische Gefangenschaft. Nach Rückkehr aus der Gefangenschaft begann ich im Frühjahr 1920 das Studium an der Universität Köln. Im Herbst 1922 setzte ich meine Studien an der Universität Tübingen fort, wo ich vom Wintersemester 1924/25 bis einschl. Sommersemester 1926 mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt war.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Darapsky, Müller, Kesseler, Schrader, Meisenheimer, Neber, Bülow, Kliegl; Rinkel, Paschen, Back, Gerlach; Goßner, Beger.